



**You have downloaded a document from
RE-BUS
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Kompleksowa analiza widm czasów życia pozytonów oraz jej zastosowanie do badania struktury defektowej stopów z układu Fe-Al i Fe-Al-X (gdzie X=Cr, Ni)

Author: Dawid Giebel

Citation style: Dawid Giebel. (2012). Kompleksowa analiza widm czasów życia pozytonów oraz jej zastosowanie do badania struktury defektowej stopów z układu Fe-Al i Fe-Al-X (gdzie X=Cr, Ni). Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach
Uniwersytet Śląski w Katowicach

Dawid Giebel

Kompleksowa analiza widm czasów życia pozytonów
oraz jej zastosowanie do badania struktury defektowej
stopów z układu Fe-Al i Fe-Al-X (gdzie $X = \text{Cr, Ni}$)

Pracę wykonano na Wydziale Informatyki i Nauki o Materiałach
w Instytucie Nauki o Materiałach w Zakładzie Modelowania Materiałów
Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach

Promotor: prof. UŚ dr hab. Jerzy Kansy

Katowice 2012

*Składam serdeczne podziękowania Promotorowi,
Profesorowi Jerzemu Kansemu za współpracę przy tworzeniu
programu LT10, będącego poniekąd inspiracją do napisania
niniejszej rozprawy. Przede wszystkim jednak dziękuję
za poświęcony czas oraz niezwykle cierpliwą opiekę naukową
i redakcyjną podczas realizacji samej rozprawy.*

*Serdecznie dziękuję wszystkim pracownikom Zakładu
Modelowania Materiałów za wsparcie naukowe i życzliwość,
w szczególności dr Anecie Hanc za współpracę
i mgr Beacie Kunikowskiej za jej cenny wkład organizacyjny.*

*Szczególne słowa podziękowania kieruję do
Pana Profesora Grzegorza Haneczoka,
który poprzez liczne dyskusje inspirował do doskonalenia
treści rozprawy oraz programu LT10.*

*Dziękuję pracownikom Zakładu Badań Strukturalnych
Wydziału Informatyki i Nauki o Materiałach Uniwersytetu
Śląskiego, w szczególności profesorowi Lucjanowi Pająkowski oraz
dr Grzegorzowi Derczowi za dyskusje badań strukturalnych.*

*Osobne podziękowania składam dr Krzysztofowi
Brząkalikowi za dyskusje zarówno naukowe jak i
programistyczne, bez których powstanie programu LT10 byłoby
trudniejsze.*

Dawid Giebel

Spis treści

1	Cele pracy	9
2	Część teoretyczna	11
2.1	Wstęp	11
2.2	Przegląd literaturowy	13
2.2.1	Stopy na osnowie faz międzymetalicznych z układu Fe-Al	13
2.2.2	Metody wyznaczania struktury defektowej	39
2.3	PALS jako metoda wyznaczania struktury defektowej	52
3	Część metodologiczna.....	59
3.1	Analiza widma	59
3.1.1	Podstawy teoretyczne	59
3.1.2	Metody analizy widm czasowych	61
3.1.3	Prosty model wychwytu pozytonów do defektów	61
3.2	Autorski program do analizy widm czasów życia	64
3.2.1	Organizacja programu	64
3.2.2	Więzy	65
3.2.3	Analiza widma metodą najmniejszych kwadratów	67
3.2.4	Zastosowanie programu	73
4	Część eksperymentalna.....	83
4.1	Materiał badań i jego charakterystyka.....	83
4.1.1	Skład	83
4.1.2	Obróbki termiczne	86
4.1.3	Nomenklatura	87
4.1.4	Skład fazowy	88
4.2	Spektroskopia czasów życia pozytonów (PALS).....	94

4.2.1	Zastosowana aparatura pomiarowa	94
4.2.2	Wyniki badań i dyskusja	96
5	Podsumowanie	109
5.1	Wnioski dotyczące części metodologicznej pracy	109
5.2	Wnioski dotyczące badanych materiałów	109
6	Używana nomenklatura	113
7	Bibliografia	115

1 Cele pracy

Cele niniejszej pracy obejmują dwa główne zagadnienia:

Zaprojektowanie i wykonanie nowej wersji programu komputerowego z serii LT (LT 10), służącego do analizy widm czasów życia pozytonów

oraz zastosowanie tego programu do badania struktury defektowej stopów z układu Fe-Al i Fe-Al-X (X=Cr, Ni).

Nowa wersja programu powinna charakteryzować się nowoczesną formą, dostosowaną do współczesnych systemów operacyjnych komputerów oraz uwzględnić, rozwinąć i zebrać w jedną całość wszystkie sposoby analizy widm, wprowadzone w poprzednich wersjach LT, takie jak możliwość jednoczesnej analizy wielu widm za pomocą wybranych modeli teoretycznych czy możliwość korelowania określonych parametrów widm poprzez nakładanie różnych typów więzów. Chociaż stworzenie nowego programu komputerowego jest autonomicznym zadaniem, w tym szczególnym przypadku posłużył on do realizacji drugiego celu pracy, polegającego na uzyskiwaniu oryginalnych wyników dotyczących struktury defektowej badanych stopów, trudnych czy wręcz niemożliwych do otrzymania przy zastosowaniu dotychczas istniejącego oprogramowania.

Praca jest podzielona na trzy zasadnicze części

- **część teoretyczną** – obejmującą przegląd literaturowy zagadnień związanych z badanymi w tej pracy materiałami oraz z omówieniem metod wyznaczania struktury defektowej materiałów, ze szczególnym uwzględnieniem metod pozytonowych,
- **część metodologiczną** – poświęconą zagadnieniom związanym z analizą widm czasów życia pozytonów i ich realizacją za pomocą programu LT 10,
- **część eksperymentalną** – dotyczącą opisu badań eksperymentalnych stopów z układu Fe-Al i Fe-Al-X, wyników tych badań i ich dyskusji.

2 Część teoretyczna

2.1 Wstęp

Stopy na bazie uporządkowanych faz międzymetalicznych, ze względu na osobliwe właściwości fizyczne i chemiczne, cieszą się wzrastającym zainteresowaniem wśród wielu światowych ośrodków naukowych. Materiały te, łącząc wysoką wytrzymałość i stabilność strukturalną w podwyższonych temperaturach oraz odporność na korozję w środowiskach agresywnych, czyli właściwości charakterystyczne dla ceramik, z właściwościami typowymi dla materiałów metalicznych – zdolność do odkształcania i plastyczność (tutaj w ograniczonym stopniu) – są obiecującą alternatywą dla konwencjonalnych stali i stopów żarowytrzymałych wykorzystywanych w przemyśle do tej pory. Brak konieczności stosowania w dużych ilościach drogich dodatków stopowych takich jak chrom czy nikiel, jak to ma miejsce w przypadku stali stopowych o podobnych właściwościach, czyni te materiały konkurencyjnymi również pod względem ceny. Materiały te są także szczególnie interesujące ze względu na ich wysoką wytrzymałość na nawęglanie, utlenianie czy siarkowanie, opór elektryczny, znacznie wyższy niż w dotychczas stosowanych elementach grzewczych, a także odporność na zużycie ścierne, erozyjne i kawitacyjne. Wszystkie te właściwości czynią te materiały atrakcyjnymi do zastosowań m.in. w przemyśle energetycznym jako elementy kotłów, palników, filtrów gazowych, w przemyśle chemicznym, samochodowym, okrętowym czy spożywczym.

Szersze zastosowanie intermetali na osnowie FeAl jako materiałów konstrukcyjnych jest jednak wciąż hamowane przez ich niską wytrzymałość w podwyższonych temperaturach oraz wysoką kruchość a co za tym idzie niską plastyczność znacznie utrudniającą obróbkę mechaniczną. Narzuca to surowe wymagania na parametry technologiczne podczas wytwarzania półfabrykatów w procesach obróbki i poprzedzających je procesach odlewniczych. Dotychczasowe badania poświęcono poprawie własności mechanicznych wspomnianych stopów. Znaczne ograniczenie kruchości uzyskano dzięki rozdrobnieniu mikrostruktury poprzez sterowanie składem chemicznym stopu. Okazało się, iż odpowiednio dobranymi dodatkami stopowymi oraz zastosowaną obróbką termiczną można w znaczny sposób ograniczyć negatywne właściwości stopów nie rezygnując jednocześnie z ich pozytywnych właściwości

użytkowych. Konieczne są jednak dalsze badania w kierunku uplastycznienia intermetali, w szczególności związków o niskiej zawartości aluminium charakteryzujących się wysokim uporządkowaniem będącym wynikiem formowania się nadstruktur. Wysoka energia oddziaływania między atomami prowadzi do stabilności nadstruktur nawet do temperatury topnienia. Szereg właściwości wynika ponadto z dużej koncentracji wakansów, osiągającej tutaj wartość do kilku procent atomowych a zatem znacznie wyższej niż w przypadku czystych metali. Fakt ten ma niebagatelny wpływ na własności mechaniczne tych materiałów i jest silnie związany z procesami opartymi na dyfuzji. Wciąż jednak nie w pełni jest scharakteryzowana ewolucja struktury pod wpływem różnorodnej obróbki cieplnej i wprowadzonych dodatków stopowych, ważnych jak wiadomo czynników modyfikujących właściwości materiałów.

Przedmiot badań w niniejszej pracy stanowią stopy z układu Fe-Al oraz Fe-Al-X (gdzie X=Cr, Ni) odpowiadające stechiometrycznym składom $\text{Fe}_{75-x}\text{Al}_{25}\text{Me}_x$ ($x=0$ lub 5) oraz $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$, poddane różnym obróbkom termicznym.

Jako metodę charakteryzacji struktury defektowej zastosowano spektroskopię czasów życia pozytonów (PALS). W uzupełnieniu charakterystyki materiału badań zastosowano XRD oraz wysokorozdzielczą mikroskopię skaningową (TEM).

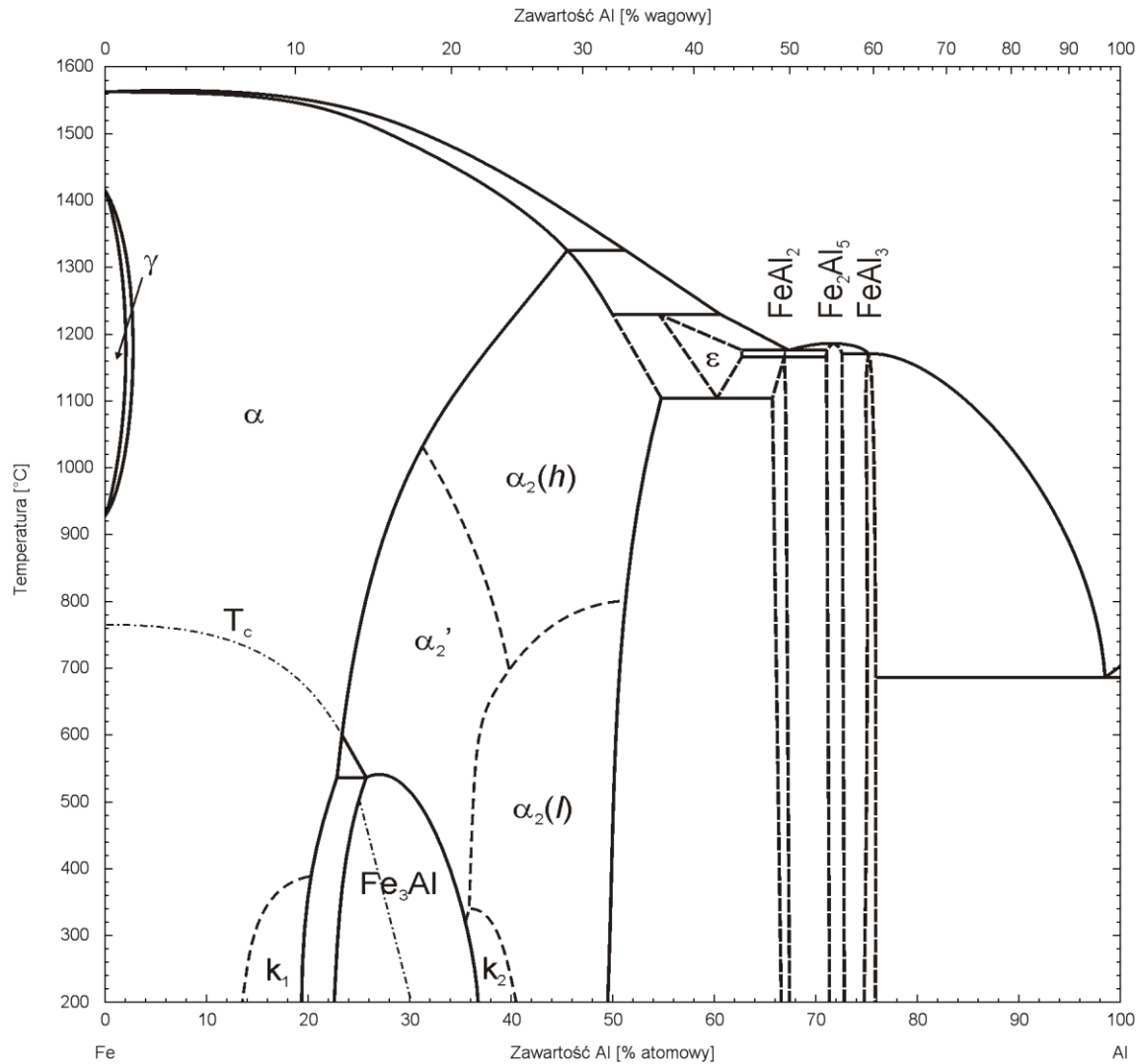
2.2 Przegląd literaturowy

2.2.1 Stopy na podstawie faz międzymetalicznych z układu Fe-Al

Fazy międzymetaliczne są fazami pośrednimi, złożonymi z pierwiastków, z których co najmniej jeden jest pierwiastkiem metalicznym [1, 2]. Cechują się mieszanym charakterem wiązań międzyatomowych co jest przyczyną często równoczesnego występowania właściwości specyficznych dla metali i ceramiki. Typ struktury, zwykle odmienny od struktur pierwiastków składowych, jest w znacznej mierze uzależniony od typu wiązania dominującego w fazie – ten zaś, głównie od różnicy elektroujemności pierwiastków [1]. Wśród faz pośrednich obowiązuje nazewnictwo typu A_mB_n przy czym najczęstszymi kombinacjami stechiometrycznymi są: AB, A_3B , A_2B , A_5B_3 i A_7B_6 [3]. W wielu przypadkach, zakres występowania fazy nie ogranicza się jednak do danego składu stechiometrycznego, w których to przypadkach, fazy te określa się mianem wtórnych roztworów stałych. Sieć krystaliczna jest wówczas rozpuszczalnikiem atomów nadmiarowych [4]. Ponadto zauważono, iż w ściśle określonych warunkach, fazy pośrednie mogą eksponować strukturę uporządkowaną. Jest to możliwe gdy skład ilościowy stopu bliski jest stosunkowi – 1:1, 1:3 lub 3:1 oraz materiał poddany jest odpowiednio wolnemu chłodzeniu lub wygrzewaniu w okolicach temperatury przemiany [3]. Sytuacja taka ma miejsce między innymi w stopach z układu Fe-Al, którego stopy są przedmiotem badań w niniejszej pracy.

Układ równowagi fazowej Fe-Al, przedstawiony na rysunku 1, charakteryzuje się stosunkowo wysoką rozpuszczalnością aluminium w roztworach żelaza – w temperaturze 1310°C aż 45% at. tego pierwiastka tworzy z żelazem nieuporządkowany roztwór stały α o przestrzennie centrowanej strukturze A2. W zakresie stężeń aluminium od 23% do 54% at. występują dwie nadstruktury, będące pochodnymi fazy α : $D0_3$ (Fe_3Al) oraz B2 ($FeAl$). Pierwsza z nich – $D0_3$, pozostaje w równowadze w temperaturze pokojowej do 36% at. zawartości aluminium. Natomiast temperaturą maksymalną, w jakiej nadstruktura jest jeszcze obecna to ok. 552°C dla składów o koncentracji aluminium bliskich 27% at. Po przekroczeniu temperatury przemiany, przechodzi w zdefektowaną fazę α_2 o strukturze przestrzennie centrowanej B2. Zakres występowania nadstruktury B2 mieści się w granicach 23% at. aluminium w temperaturze około 552°C, a 54% at. aluminium w temperaturze 1092°C. Natomiast w

równowadze pozostaje aż do linii solidus – maksymalnie w temperaturze 1310°C dla 45% at. zawartości aluminium.



Rys. 1. Układ równowagi fazowej Fe-Al (na podstawie [5])

W części układu bogatej w aluminium (powyżej 51% at.) występują ponadto: trzy fazy międzymetaliczne występujące w niewielkim zakresie stężeń: FeAl_2 , Fe_3Al_5 , FeAl_3 , stop perytektyczny ε (Fe_5Al_8) oraz roztwór stały $\alpha(\text{Al}, \text{Fe})$. Związki te jednak, przedstawiają niższe możliwości aplikacyjne.

W literaturze istnieje rozbieżność wśród autorów co do ostatecznej postaci układu równowagi fazowej Fe-Al. Szczególne kontrowersje wzbudza obszar występowania fazy FeAl ,

który według niektórych [5] podzielony jest na cztery podobszary, w których stopy eksponują różne właściwości mechaniczne: odmiany nisko- i wysokotemperaturową $\alpha_2(l)$ i $\alpha_2(h)$, odmianę zdefektowaną α'_2 oraz tak zwany stan K_2 . Podobnie jest z obszarem występowania fazy α , gdzie także został wyodrębniony podobszar (K_1) charakteryzujący się tą samą strukturą krystalograficzną, lecz odmiennymi właściwościami. Również w przypadku temperatur przemian nie ma jednomyślności wśród danych literaturowych [5, 6, 7, 8, 9, 10]. Ponieważ jednak, układem, na który autorzy powołują się najczęściej jest układ O. Kubaschewskiego [5], także w niniejszej pracy jest on bazą do rozważań dotyczących związków żelaza z aluminium.

Pomimo stosunkowo dużej różnorodności interesujących faz międzymetalicznych z układu Fe-Al, wyróżniającymi się stopami ze względu na praktyczne zastosowanie w obszarze materiałów konstrukcyjnych przeznaczonych do pracy w podwyższonych temperaturach i w środowiskach agresywnych, są stopy na podstawie faz Fe_3Al i FeAl i to te stopy są przedmiotem badań w niniejszej dysertacji. Charakteryzują się one takimi właściwościami jak:

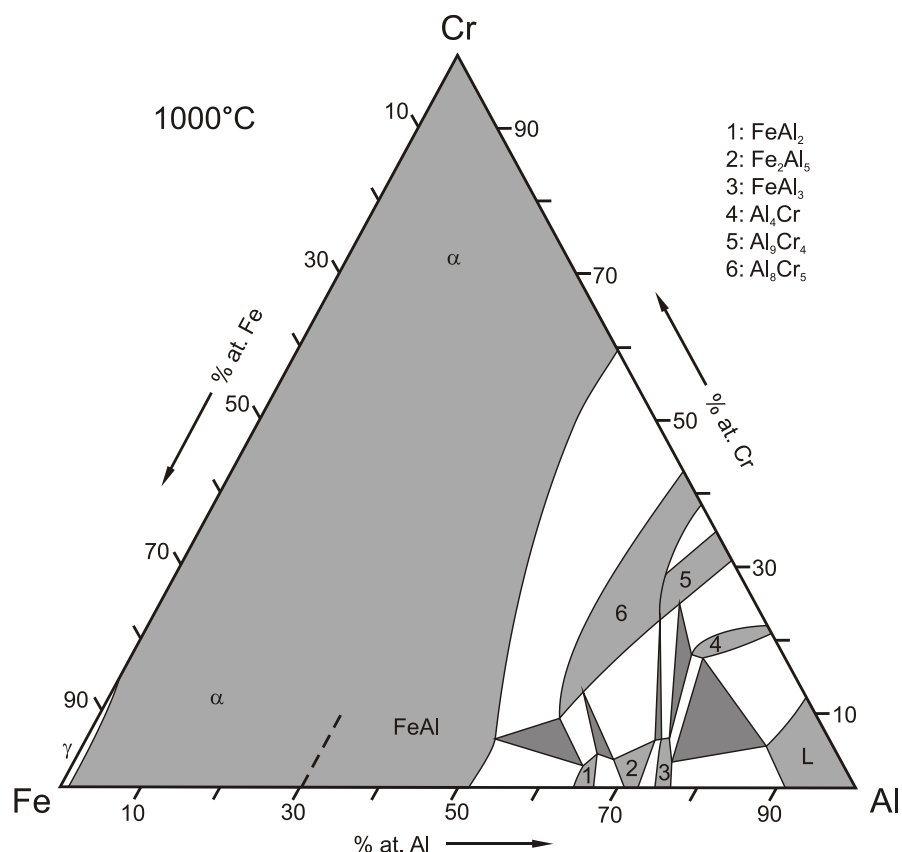
- wysokotemperaturowa odporność korozyjna i oksydacyjna, na siarkowanie czy nawęglanie [11 za 12, 13, 14],
- stosunkowo wysoki opór elektryczny, osiągający wartość maksymalną dla 33% at. Al [15],
- w określonym zakresie wzrastająca wraz z temperaturą granica plastyczności [16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23],
- brak toksycznych składników,
- niska gęstość i lepszy stosunek wytrzymałości do wagi w porównaniu ze stalami i innymi stopami komercyjnymi na bazie żelaza [14],
- stabilność strukturalna do temperatury topnienia,
- niska cena,

Dzięki powyższym, materiały na osnowie faz międzymetalicznych znalazły zastosowanie jako elementy grzewcze czy wymienniki ciepła, materiały strukturalne katalizatorów wykorzystywanych w przemyśle samochodowym, filtry gorących gazów i inne [13,24]. Szersze zastosowanie jest jednak wciąż hamowane przez niską plastyczność w temperaturze pokojowej, zaś jako materiałów konstrukcyjnych przeznaczonych do pracy w podwyższonych temperaturach – niską wytrzymałość w temperaturach roboczych. W kolejnych rozdziałach zamieszczone zostały charakterystyki wybranych faz międzymetalicznych oraz dane literaturowe dotyczące prób wyeliminowania negatywnych cech hamujących komercjalizację tychże materiałów.

2.2.1.1 Układy potrójne Fe-Al-X

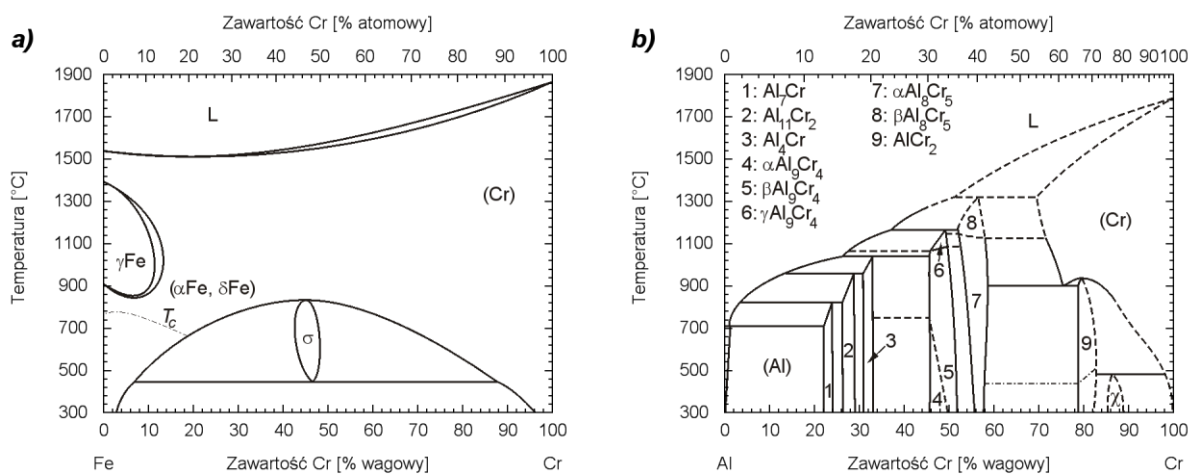
2.2.1.1.1 Układ Fe-Al-Cr

Praktycznie nieograniczona rozpuszczalność chromu w roztworach żelaza w układzie dwuskładnikowym Fe-Cr (Rys. 3a) pośrednio przekłada się na szeroki zakres występowania roztworu stałego α , dochodzącego do 50% koncentracji aluminium i 60% koncentracji chromu w układzie potrójnym Fe-Al-Cr. W temperaturze 1000°C (Rys. 2) i niskich stężeniach aluminium, tj. do 30% at. roztwór ten charakteryzuje się nieuporządkowaną strukturą A2, zaś powyżej 30% at. – jego uporządkowaną odmianą alotropową – B2. Od strony faz bogatych w żelazo zakres jego występowania ograniczony jest jedynie przez γ -Fe (do kilku procent zawartości aluminium i do ok. 11% zawartości chromu). Układ wykazuje bogatą różnorodność faz w narożniku aluminium, gdzie w równowadze termodynamicznej znajdują się takie fazy międzymetaliczne jak: FeAl_2 , Fe_2Al_5 , FeAl_3 , Al_4Cr oraz Al_9Cr_4 . Jest to wynikiem podobnego zróżnicowania w wysokoaluminiowych stopach dwuskładnikowych Al-Cr (Rys. 3b) oraz Fe-Al (Rys. 1), a także ze stosunkowo niskiej rozpuszczalności żelaza w tychże fazach. W niższych temperaturach jedynie w fazie AlCr_2 do 25% atomów chromu może być zastąpionych przez atomy żelaza. W pozostałych przypadkach wartość ta nie przekracza kilku procent [25].



Rys. 2. Przekrój izotermiczny układu Fe-Al-Cr w temperaturze 1000°C [26].

W zależności od temperatury i koncentracji poszczególnych składników, roztwór stały α przyjmuje jeden z trzech typów struktur: A2, B2 lub L2₁ (trójskładnikowy odpowiednik struktury D0₃) przy czym jak wykazano w [27] dodatek chromu znacznie podwyższa temperaturowy zakres stabilności jego uporządkowanych odmian alotropowych (B2 i L2₁).

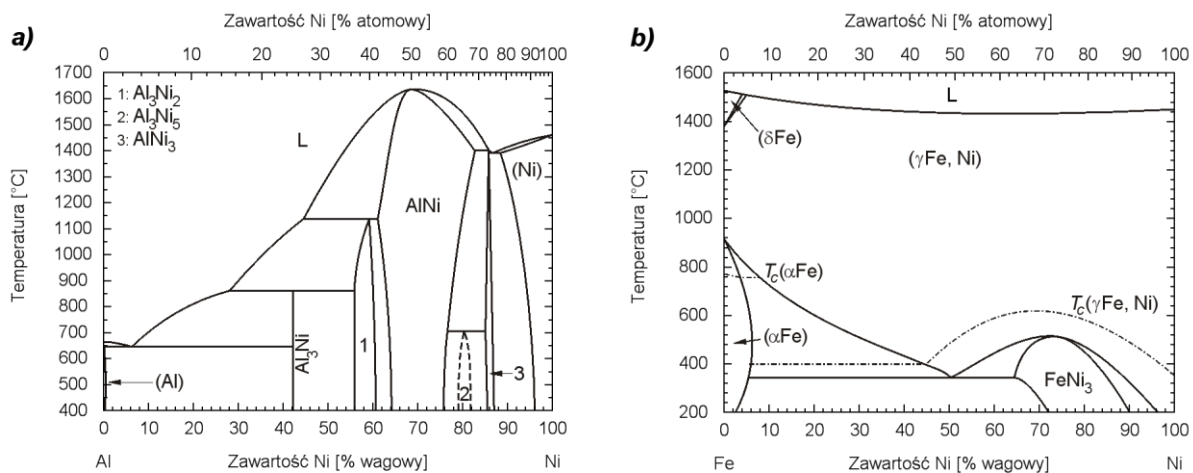


Rys. 3. Dwuskładnikowe układy fazowe a) Fe-Cr [28] oraz b) Al-Cr [29]

Ze względu na wysoką kruchość wielce niepożądaną fazą w stopach z omawianego układu jest faza σ występująca w okolicach 46% wag. chromu, poniżej temperatury 830°C (Rys. 3a). W temperaturze 600°C, w układzie trójskładnikowym Fe-Al-Cr zakres jej występowania rozszerza się do ok. 5% wag. aluminium [30].

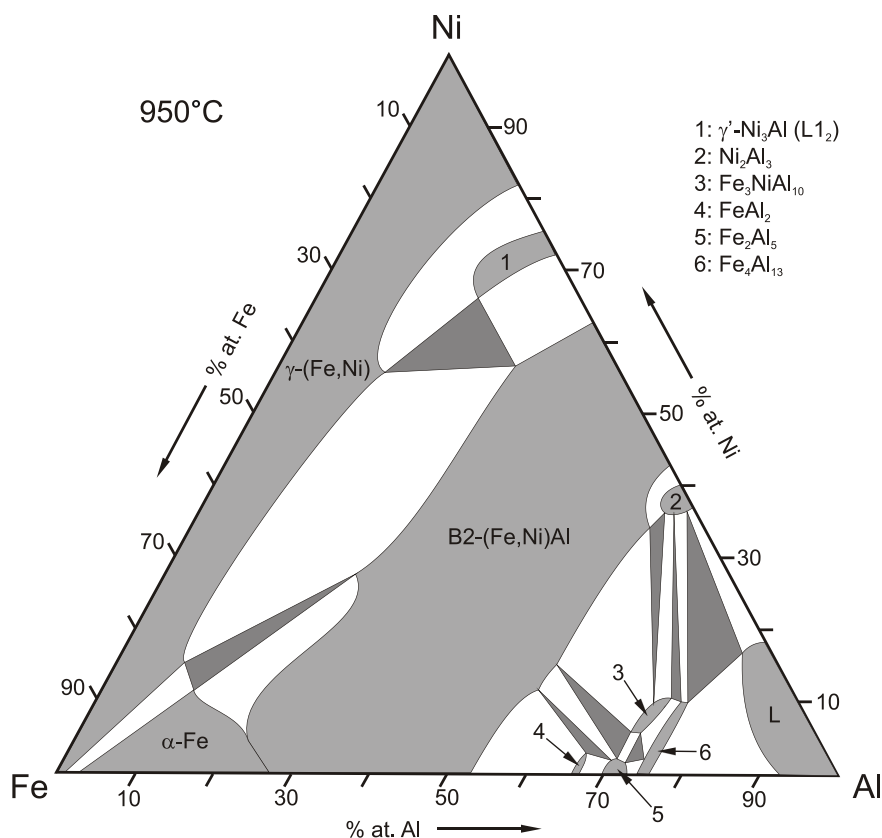
2.2.1.1.2 Układ Fe-Al-Ni

Zainteresowanie materiałami na bazie faz międzymetalicznych z układu Al-Ni (Rys. 4a) wynika z ich korzystnych właściwości mechanicznych. Obecność w układzie termelastycznej przemiany martenzytycznej $\beta \rightarrow \beta'$ ($B2 \rightarrow L1_0$) czyni owe stopy atrakcyjnym materiałem także na stopy z pamięcią kształtu [31]. Dodatek żelaza, a w szczególności stopowanie nieuporządkowanymi roztworami stałymi α bogatymi w żelazo i fazami γ -Fe pozwala na znaczne zwiększenie plastyczności tych stopów w temperaturze pokojowej [32].



Rys. 4. Dwuskładnikowe układy fazowe a) Al-Ni [33] oraz b) Fe-Ni [34]

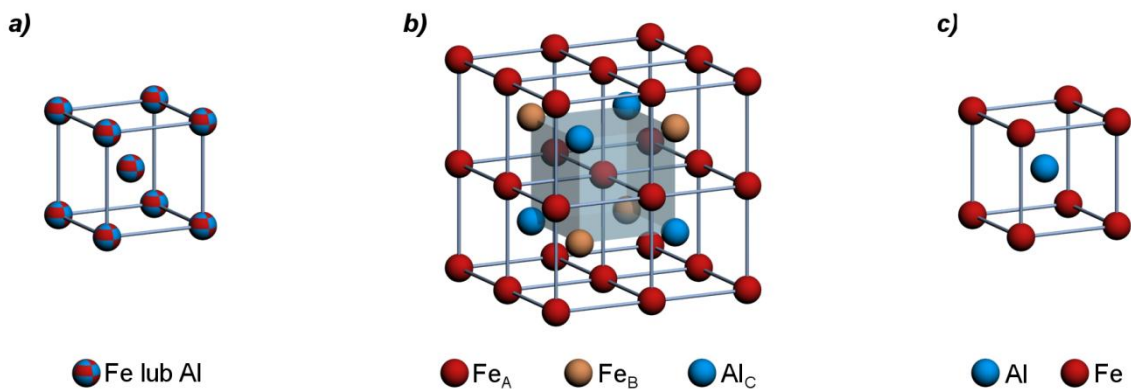
Podobnie jak w przypadku układu potrójnego z chromem, także w tym przypadku, największe zróżnicowanie ma miejsce w narożniku aluminium. Z kolei wysoka rozpuszczalność niklu w roztworach żelaza (w wyższych temperaturach – Rys. 4b) wpływa na duży zakres występowania i małą ilość faz od strony stopów ubogich w aluminium, gdzie w temperaturze 950°C (Rys. 5) w równowadze pozostają jedynie 4 fazy: $B2-(Fe,Ni)Al$, roztwór stały α , γ' - Ni_3Al i $\gamma-(Fe,Ni)$.



Rys. 5. Przekrój izotermiczny układu Fe-Al-Ni w temperaturze 950°C [35].

2.2.1.2 Charakterystyka struktury A2 oraz nadstruktur D0₃ i B2.

Struktura A2 jest strukturą regularną, przestrzennie centrowaną, typową dla nieuporządkowanego roztworu aluminium w żelazie z przypadkowym rozkładem obu składników w węzłach komórki elementarnej (Rys. 6a).



Rys. 6. Struktury krystalograficzne typu a) A2 b) D0₃ (litery w indeksie dolnym oznaczają poszczególne symbole oznaczają rodzaj podsięci) oraz c) B2.

Szczegóły krystalograficzne struktury A2, podobnie jak pozostałych dwóch omówionych w niniejszym rozdziale – D0₃ oraz B2, przedstawione zostały w tabeli 1. Nadstruktury D0₃ i B2

są pochodnymi struktury A2. W nadstrukturze DO_3 (rys. 6b) o składzie Fe_3Al , wyróżnia się trzy podsieci, oznaczone jako:

- A – wierzchołki pierwotnej komórki elementarnej (atomy żelaza)
- B – połowa węzłów centrujących (atomy żelaza)
- C – połowa węzłów centrujących (atomy aluminium)

W przypadku idealnego uporządkowania atomy żelaza i aluminium w podsieciach B i C są ułożone naprzemiennie (jak na rysunku 6b). Nadstruktura B2 (Rys. 6c) stechiometrycznej fazy międzymetalicznej $FeAl$, składa się z dwóch wzajemnie przenikających się podsieci, ob-sadzonych atomami żelaza i aluminium.

Tab. 1. Szczegóły krystalograficzne struktur A2, DO_3 oraz B2.

	A2		DO_3			B2	
typ	W (wolfram α)		BiF_3			CsCl	
grupa przestrzenna	Im3m		Fm3m			Pm3m	
symbol Pearsona	cI2		cF16			cP8	
liczba atomów w komórce elementarnej	2		16 (12Fe + 4Al)			2 (1Fe + 1Al)	
i ich pozycje węzłowe	0,0,0	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	0,0,0	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}$	0,0,0	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
			0,0, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\frac{1}{2}$		
			$\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$			
I liczba koordynacyjna	8		podsieć B (Fe): 4Fe + 4Al			podsieć Fe:	8Al
			podsieć C (Fe) i D (Al): 8Fe			podsieć Al:	8Fe
II liczba koordynacyjna	6		podsieć B (Fe): 6Fe			podsieć Fe:	6Fe
			podsieć C (Fe): 6Al			podsieć Al:	6Al
			podsieć D (Al): 6Fe				

Niezależnie od uporządkowania i zawartości aluminium poślizg w Fe_3Al i $FeAl$ realizuje się, tak jak to ma miejsce w strukturze α -Fe (A2) – przez ruch superdyslokacji najczęściej złożonej z dyslokacji cząstkowych $a<111>$, połączonych granicą antyfazową w płaszczyznach $\{110\}$. W DO_3 superdyslokacja składa się z 4 dyslokacji częściowych połączonych dwoma typami granic antyfazowych charakteryzowanych przez wektory przemieszczenia: $\frac{a'}{4}<111>$ (pierwsza strefa koordynacyjna) oraz $\frac{a'}{2}<111>$ (druga strefa koordynacyjna) gdzie a' jest parametrem sieci komórki elementarnej. Superdyslokacja struktury B2 składa się z dwu dyslokacji cząstkowych o wektorach $\frac{a}{2}<111>$ [2,36].

2.2.1.3 Defekty punktowe w nadstrukturach DO_3 i B2

Ze względu na sposób, w jaki defekty mogą być generowane, rozróżnia się dwa rodzaje defektów punktowych: strukturalne (*constitutional*) – wynikające z odchylenia od składu ste-

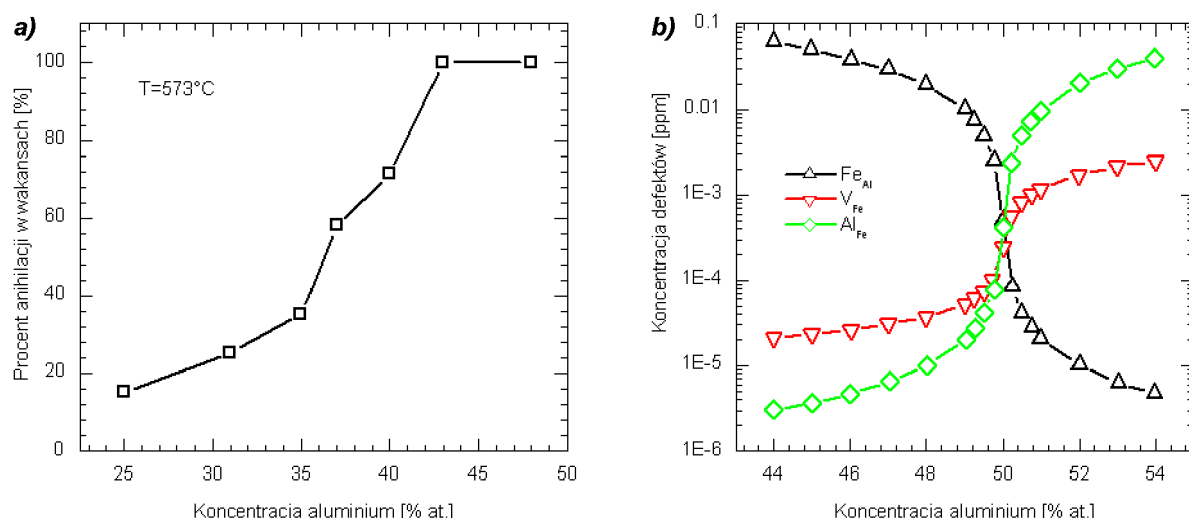
chiometrycznego, oraz termiczne – związane z podwyższoną temperaturą układu. Jak wiadomo idealne uporządkowanie występuje jedynie dla składu stechiometrycznego w temperaturze 0 K. Odchylenie od stechiometrii lub podwyższenie temperatury, powoduje wzrost entropii kryształu, co wiąże się z generacją różnego rodzaju defektów punktowych. O ile w czystych metalach i ich nieuporządkowanych roztworach osiągnięcie minimum energii swobodnej możliwe jest poprzez generację wakansów, w fazach międzymetalicznych dojście do równowagi możliwe jest również na drodze zmniejszenia stopnia uporządkowania. Wówczas atomy nadmiarowe zajmują węzły podsieci drugiego składnika tworząc defekty typu atom antypołożeniowy (ASD – *anti-site defect*). Konkurencja pomiędzy dwoma procesami tworzenia defektów może prowadzić do tworzenia złożonych typów defektów, między innymi wakansu związanego z atomem antypołożeniowym. W niestechiometrycznych fazach o strukturze B2 ponadprzeciętną ilość wakansów wiązano z obecnością właśnie wakansów strukturalnych [37]. Jednak wyniki badań zaprezentowane w pracach [38,39] praktycznie wykluczyły istnienie tego typu wakansów. Jest to związane ze znacznie niższą energią tworzenia defektów typu ASD, w porównaniu do energii tworzenia wakansów. Do podobnych wniosków doszli autorzy pracy [40,41] analizując fazy międzymetaliczne o strukturze DO_3 – co skłania do stwierdzenia, iż jedynymi defektami strukturalnymi są:

- w strukturze B2 - nadmiarowy atom żelaza w pozycji węzłowej aluminium Fe-ASD (Fe anti-site-defect; składy podstechiometryczne) lub nadmiarowy atom aluminium w pozycji węzłowej żelaza AlASD (Al anti-site-defect; składy nadstechiometryczne),
- w strukturze DO_3 – nadmiarowy atom antypołożeniowy aluminium w węzłach żelazowych podsieci C (AlASD) lub nadmiarowy atom antypołożeniowy żelaza w węzłach aluminiowych podsieci D (FeASD)

Wzrost entropii kryształu powodowany jest również przez podwyższoną temperaturę. Wakanse generowane na tej drodze są zatem wakansami termicznymi (w odróżnieniu od wakansów strukturalnych), zaś ich koncentracja znacząco wzrasta wraz z temperaturą. Stosunkowo niska energia tworzenia ($\sim 1\text{eV}$) oraz wysoka energia migracji (od 0.5 eV dla 25% at. Al do 1.2 eV dla 40% at. Al) sprzyja ich utrzymywaniu w stopach Fe-Al, szybko chłodzonych

z wysokiej temperatury [42, 43]. Skłonność stopu do przetrzymywania przechłodzonych wakansów, nawet w procesie homogenizacji, jest tym wyższa, im wyższa jest zawartość aluminium. Sytuacja ta jest zaprezentowana na rysunku 7a [42], gdzie wykreślona została intensywność składowej widma związanej z anihilacją pozytonów w defektach w funkcji koncentracji aluminium. Jak twierdzą autorzy, wysoka koncentracja wakansów, mimo wygrzewania w okolicach przemiany fazowej, nie jest skuteczną metodą ich eliminacji. Powodem jest już ich wysoka koncentracja równowagowa w temperaturze wygrzewania.

Obliczenia ab-initio struktury elektronowej w pracy [44] wykazały istnienie trzech konkurujących ze sobą typów defektów w fazie wysokoalumiowej (koncentracje aluminium >40% at.): wakansu żelazowego, antypołożeniowego atomu żelaza w podsieci aluminium oraz antypołożeniowy atom aluminium w podsieci żelazowej. Zależność każdego z tych defektów od zawartości aluminium przedstawia rysunek 7b.

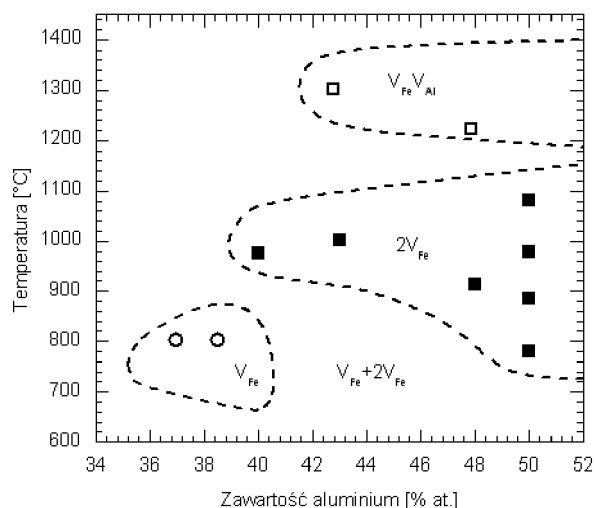


Rys. 7. a) Zależność intensywności anihilacji w defektach w zależności od koncentracji aluminium w temperaturze 300 K [42] **b)** Wykres zależności koncentracji wakansów oraz dwóch typów defektów ASD od zawartości aluminium [45].

Z kolei obliczenia teoretyczne poparte eksperymentalnie wyznaczonymi czasami życia pozytonu [46,47] wykazały, iż dominującymi typami defektów w strukturze B2, w zakresie koncentracji powyżej ok. 36% at. Al (zakres, w którym nie występuje już struktura D0_3) w zależności od temperatury przechładzania, są: defekt potrójny TDFe-A (dwa wakanse na kierunku $\langle 100 \rangle$ i związany z nimi atom żelaza w podsieci aluminium; obszar $\alpha_2(h)$ w układzie równowagi fazowej z rysunku 1) oraz pojedynczy wakans w podsieci żelazowej (obszar $\alpha_2(l)$). Autorzy prac [42, 43] sugerują natomiast, iż to defekt potrójny byłby defektem niskotempe-

raturowej ($\alpha_2(l)$) zaś diwakans – wysokotemperaturowej odmiany struktury B2 ($\alpha_2(h)$). W wymienionych pracach, jak i w pracy [44], ze względu na wysoką energię tworzenia wykluczone zostało występowanie wakansów aluminiowych.

Haraguchi i inni [48] na podstawie badań z wykorzystaniem poszerzenia dopplerowskiego anihilującego pozytonu podaje zależność typu występującego defektu od temperatury i koncentracji aluminium dla faz wysokoaluminiowych. Zaproponowany rozkład określonych typów defektów przedstawia rysunek 8.



Rys. 8. Typy występujących defektów w strukturze B2 w zależności od koncentracji aluminium i temperatury [48].

Wyniki są zgodne z poprzednio wspomnianymi analizami ([44,46]): wakans żelazowy i defekt potrójny TDFe-A są defektami dominującymi dla składów podstechiometrycznych FeAl przy czym defekt potrójny może być zastąpiony przez diwakans żelazowy. Ponadto w wysokich temperaturach i dla składów bogatych w aluminium możliwy jest także diwakans w obu podsięciach: wakans żelazowy związany z wakansem aluminiowym. W przypadku stopów na osnowie faz międzymetalicznych z zakresu koncentracji aluminium 23-36% at. (zakres występowania fazy D0₃ w temperaturze pokojowej) określenie typu defektów wciąż wymaga dogłębnej analizy. Trudność przede wszystkim wynika z różnorodności otrzymywanych struktur w zależności od szybkości chłodzenia stopu. Jak wynika z układu równowagi fazowej (Rys. 1), faza D0₃ pozostaje w równowadze maksymalnie do temperatury 552°C. Powyżej temperatury przemiany, fazą równowagową jest zdefektowana faza B2. W jeszcze wyższych temperaturach (800°C) jest to faza A2. Szybkość chłodzenia, temperatura hartowania i ewen-

tualna późniejsza obróbka termiczna mają zatem decydujący wpływ na udział poszczególnych faz w wynikowym stopie a co za tym idzie, również udział typów defektów charakterystycznych dla danej fazy. W związku z tym, stopy hartowane z obszaru fazy A2 powinny eksponować duży udział tej właśnie fazy z typowymi dla niej defektami. Badania czasów życia pozytonów [46], przeprowadzone na stopach około stechiometrycznych Fe₃Al, poddanych różnym szybkościom chłodzenia, wykazały brak wakansów typowych dla uporządkowanej fazy D0₃. Niemniej jednak widma dla wygrzewanych próbek o składzie stechiometrycznym, hartowanych z obszaru A2 a następnie wygrzewanych przez miesiąc w temperaturze 410°C, wykazywały istnienie defektów o niskiej koncentracji. Jedynymi zatem wakansami lub kompleksami defektów punktowych obecnych w stopach na osnowie Fe₃Al są defekty wysokotemperaturowe, pochodzące od zdefektowanej fazy B2 lub nieuporządkowanej fazy A2.

Koncentracja i typ obecnych defektów termicznych zależy, jak już wspomniano od temperatury. Jest to związane z entropią tworzenia i entalpią migracji poszczególnych defektów. Im wyższa entropia tworzenia defektu punktowego, tym wyższe temperatury występowania danego defektu. W przypadku czystych metali, koncentracja równowagowa c_v dana jest wzorem [49]:

$$c_v = \exp\left(-\frac{E_v^f + pV_v^f - TS_v^f}{k_B T}\right) \quad (1)$$

gdzie: E_v^f – energia aktywacji, V_v^f – objętość defektu, S_v^f – entropia tworzenia pojedynczego wakansu w czystym metalu, p – ciśnienie, T – temperatura, k_B – stała Boltzmanna. W przypadku stopów wartości energii tworzenia i objętości przybliżane są przy pomocy bardziej skomplikowanych modeli ze względu na mało charakterystyczne zależności temperaturowe, w dodatku nie dające się łatwo uogólnić dla różnych związków. Dlatego stopy charakteryzowane są przez efektywne wartości energii tworzenia i objętości defektów. Przykładowo dla dwu- i trójskładnikowych stopów na osnowie faz międzymetalicznych o strukturze B2 jednym z takich przybliżeń jest model zaproponowany w pracy [50]. Próby oszacowania tych wartości w przypadku stopów z układu Fe-Al do 50% at. koncentracji alu-

minium dokonane zostały w ramach szeregu badań, zaś wyniki skompletowano w pracy [49] (Tab. 2).

Tab. 2. Efektywne entalpie tworzenia i objętości defektów w poszczególnych fazach w zależności od koncentracji aluminium (DB oznacza spektroskopię poszerzenia dopplerowskiego, DIDI – dylatometrię różnicową, Ab-initio – obliczenia ab-initio; na podstawie danych zebranych w [49]).

Zawartość Al [% at.]	Struktura	H_{eff}^f [eV]	V_{eff}^f [Å ³]	Metoda	Literatura
0	a-Fe	2.0 ± 0.2		DB	[51]
	a-Fe	1.6 ± 0.05		DB	[52]
	a-Fe	1.89 ± 0.1		PALS	[53]
7	A2	1.41 ± 0.06	0.88 ± 0.1 (1123 K)	PALS	[54]
	A2	1.37 ± 0.08		DB	[55]
23.7	A2	1.18 ± 0.04		PALS	[56]
25	D03	0.92 ± 0.05		PALS	[55]
	D03	1.08 ± 0.08	0.96 ± 0.1 (800 K) 1.05 ± 0.1 (840 K) 1.21 ± 0.1 (880 K)	DB	[54]
	B2			DB	[54]
	B2			DB	[54]
	D03	1.25		Ab-initio	[54]
31	B2	0.84 ± 0.05		PALS	[57]
	D03	0.73 ± 0.05		PALS	[49]
	D03	0.82 ± 0.06	0.75 ± 0.07 (700 K) 0.80 ± 0.09 (740 K) 0.77 ± 0.07 (790 K)	DB	[49]
	D03			DB	[49]
	B2			DB	[49]
35	B2		0.74 ± 0.06 (810 K)	DB	[49]
	B2	1.01 ± 0.04		PALS	[42]
	B2	1.18 ± 0.08	1.26 ± 0.10 (730 K) 1.21 ± 0.09 (770 K)	DB	[42]
	B2			DB	[42]
36	B2	1.00		DIDI	[58]
37	B2	1.04 ± 0.07		PALS	[59]
	B2	1.02 ± 0.07		PALS	[42]
	B2	1.08 ± 0.06	1.43 ± 0.08 (660 K) 1.38 ± 0.09 (700 K) 1.41 ± 0.20 (740 K)	DB	[49]
	B2			DB	[49]
	B2			DB	[49]
39	B2	0.98 ± 0.07		PALS	[59]
40	B2	0.98 ± 0.03		PALS	[54]
	B2	1.13 ± 0.06	1.44 ± 0.12 (685 K) 1.40 ± 0.20 (710 K) 1.43 ± 0.12 (748 K)	DB	[54]
	B2			DB	[54]
	B2			DB	[54]
42	B2	1.42 ± 0.04		PALS	[42]
43	B2	0.92		DIDI	[58]
48	B2	1.38 ± 0.06		PALS	[42]
	B2	1.56		Ab-initio	[44]
50	B2	0.85		DIDI	[58]
	B2	1.06		Ab-initio	[44]

2.2.1.4 Właściwości mechaniczne wybranych faz międzymetalicznych z układu Fe-Al

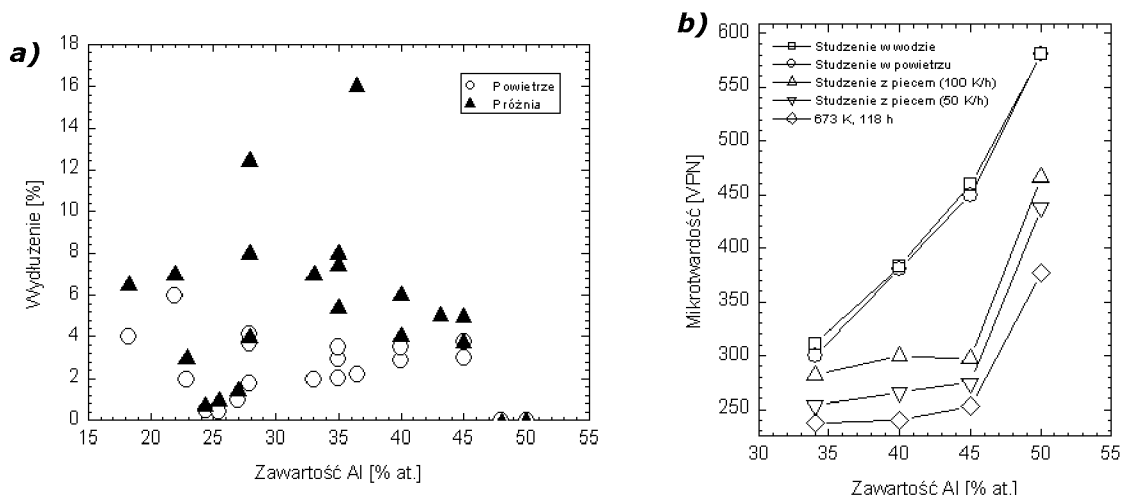
Jak już wspomniano, jednym z czynników hamujących wykorzystanie materiałów na osnowie faz międzymetalicznych z układu Fe-Al jest ich niska plastyczność w temperaturze pokojowej, przez co stopy te praktycznie nie nadają się do obróbki plastycznej na zimno. Przyjmuje się, iż głównymi przyczynami niskiej plastyczności są:

- kruchość środowiskowa

- niska wytrzymałość kohezyjna granic ziaren,
- umocnienie wakansami termicznymi.

Wiele uwagi poświęcono kruchości w środowisku wilgotnym, związanej z łatwością reakcji atomów aluminium z cząsteczkami pary wodnej, w trakcie której powstający atomowy wodór wnika w głąb struktury penetrując obecne w niej pęknięcia i przyczyniając się do ich propagacji [3 i referencje tamże]. Ponadto atomowy wodór sprzyja tworzeniu dyslokacji $\langle 100 \rangle$ promując tym samym łupliwość śródkrystaliczną. W przypadku składów stechiometrycznych Fe_3Al i FeAl o wysokim stopniu uporządkowania, główną przyczyną wysokiej kruchości jest niska wytrzymałość kohezyjna granic ziaren, gdzie dominuje pękanie międzykrystaliczne. Na rysunku 9a, poza wpływem środowiska, widoczny jest wpływ koncentracji aluminium (wydłużenie w próżni) – po przekroczeniu ok. 27% at. aluminium, wydłużenie maleje wraz zawartością tego pierwiastka aż do osiągnięcia składu stechiometrycznego FeAl .

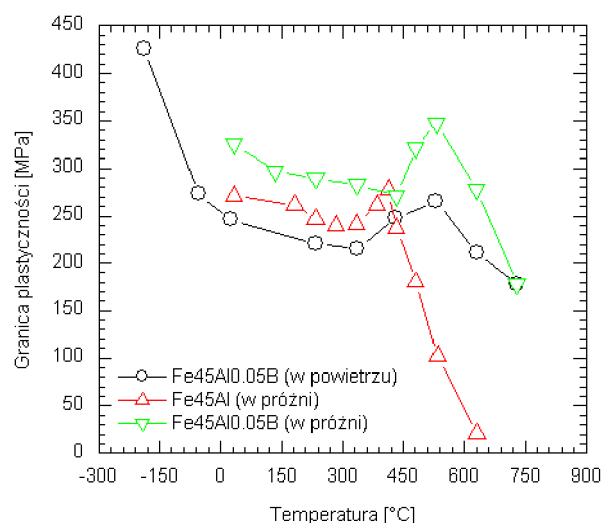
Zaobserwowano również, iż zarówno w wysokich jak i niskich temperaturach badania, wpływ środowiska na własności mechaniczne obniża się. Jedną z hipotez świadczących o ujemnym wpływie wysokiej temperatury na reakcyjność środowiskową jest tworzenie się na powierzchni materiału ochronnej powłoki tlenku aluminium, przeciwdziałającej penetracji atomowego wodoru w głąb próbki. W temperaturach niższych niż pokojowa natomiast, maleje reaktywność aluminium [36]. Do umocnienia wakansami termicznymi dochodzi między innymi w stopach hartowanych czy wygrzewanych w wysokich temperaturach. Długie wygrzewanie pozwala jednak w pewnym stopniu na ograniczenie koncentracji defektów a w efekcie na zmniejszenie twardości.



Rys. 9. a) Wpływ środowiska na wydłużenie stopów w zależności od koncentracji aluminium. (Dane zebrane przez [2], referencje tamże)
b) Wpływ koncentracji aluminium i różnej obróbki termicznej na twardość [60] (Linie zostały poprowadzone dla zwiększenia czytelności)

Na rysunku 9b przedstawiona została zależność mikrotwardości od koncentracji aluminium w stopach poddanych różnym obróbkom termicznym, mającym na celu zmniejszenie ilości wakansów. Dane zostały uzyskane w pracy [60] dla próbek wygrzewanych przez 30 minut w temperaturze 1000°C a następnie poddanych hartowaniu lub wolnemu studzeniu. Wolno studzone próbki poddano dodatkowemu wygrzewaniu w 400°C przez 118 godzin. Próbki hartowane w wodzie, gdzie spodziewana jest największa ilość przechłodzonych wakansów, wykazały największą twardość. Zaś najmniejszą twardość zaobserwowano w próbkach poddanych dodatkowemu wygrzewaniu, co pozwala sądzić, iż również najwięcej wakansów zostało wyeliminowanych. Ponadto z rysunku 9b wynika, iż poza obróbką termiczną, na twardość i pośrednio ilość defektów ma wpływ także koncentracja aluminium – im większa, tym wyższa zdolność utrzymywania przechłodzonych wakansów.

Przez lata, stopy na podstawie faz międzymetalicznych z układu Fe-Al uważano za nietypowe w porównaniu z fazami innych układów, które posiadając podobne własności, w przeciwieństwie do układu Fe-Al wykazywały wyraźną anomalię dotyczącą granicy plastyczności. Stosunkowo niedawne badania ujawniły także w tym układzie podobną anomalię, widoczną jednakże jedynie w stopach poddanych odpowiednio długiej homogenizacji. Podczas gdy w klasycznych stopach, granica plastyczności regularnie maleje wraz ze wzrostem temperatury, tutaj w pewnym zakresie temperatur wartość ta pozostaje stała bądź dochodzi do jej wzrostu (rys. 10).



Rys. 10. Temperaturowa zależność granicy plastyczności dla wybranych składów faz międzymetalicznych B2-FeAl [16]

Do tej pory nie jest pewne, jaki mechanizm jest odpowiedzialny za powstawanie wspomnianej anomalii. Chociaż wiadomo, iż poślizg odbywa poprzez ruch dyslokacji $\langle 111 \rangle$, charakter bariery i jej powstawanie, utrudniającej ów poślizg, nie jest znany. Przeprowadzone badania pozwoliły wysunąć kilka hipotez na temat mechanizmu kotwiczenia dyslokacji, między innymi przez:

- zmianę struktury dyslokacji poprzez rozpad superdyslokacji $\langle 111 \rangle$ na mniej mobilne dyslokacje cząstkowe $\langle 100 \rangle$ [61, 62, 63],
- wspinanie superdyslokacji $\langle 111 \rangle$ spowodowany migracją wakansów termicznych do jej rdzeni [64, 65],
- poślizg poprzeczny pomiędzy $\{110\}$, $\{112\}$ i innymi płaszczyznami poślizgu [66, 67, 68, 69],
- relaksację granic antyfazowych superdyslokacji na sąsiednie płaszczyzny poślizgu [66, 70],
- umocnienie wakansami termicznymi (model George'a-Baker'a) [16, 17, 19, 71].

Ponieważ w stopach niepoddanych wygrzewaniu, gdzie anomalia nie jest obserwowana, jedynie stopy które osiągnęły równowagę termodynamiczną w danej temperaturze, wykazują umocnienie wraz ze wzrostem temperatury. Sugeruje to, iż umocnienie jest raczej

wynikiem stanu materiału niż termicznie aktywowanych mechanizmów, takich jak dysocjacja superdyslokacji, wspinanie, poślizg poprzeczny czy relaksacja granic antyfazowych, będących efektem już istniejącego umocnienia [17,19]. Ponadto, za pomocą próby ściskania w temperaturze występowania anomalii oraz badań DTA przemiany $DO_3 \leftrightarrow B2$, wykazano, iż na zachowanie granicy plastyczności nie ma wpływu stopień uporządkowania [20]. Na podstawie badań twardości stopów FeAl, przeprowadzonych w pracy [21], oraz danych literaturowych dotyczących energii entalpii tworzenia wakansów w poszczególnych strukturach układu Fe-Al, Morris i współpracownicy ([17], referencje tamże) ponownie przeanalizowali mechanizmy odpowiedzialne za anomalię granicy plastyczności. Rezultaty tej analizy pozwoliły potwierdzić przypuszczenia dotyczące niezależności anomalii od stopnia uporządkowania.

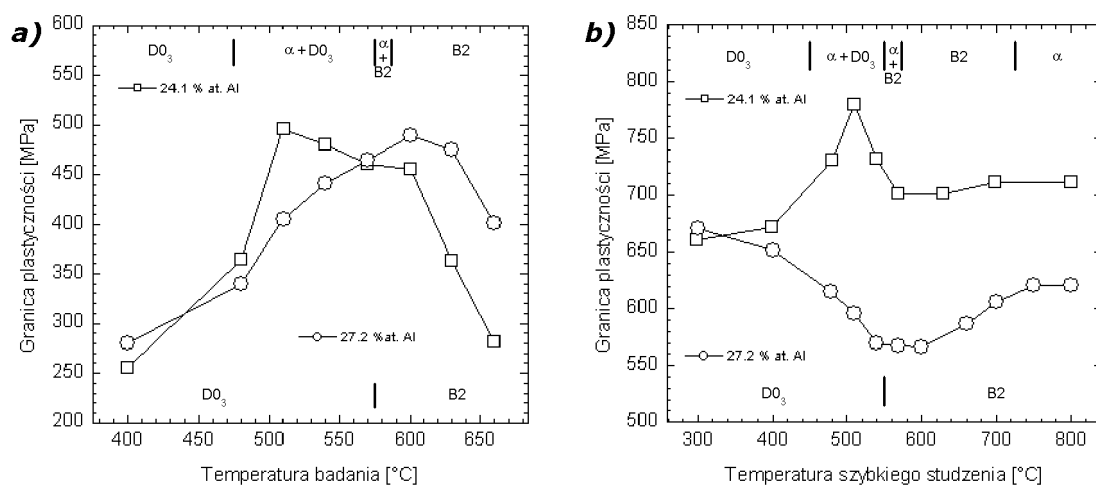
Morris i inni [18] w analizie danych zebranych przez różnych autorów i na podstawie badań przeprowadzonych w pracy własnej, sugerują, iż za umocnienie odpowiedzialne są w głównej mierze wakanse termiczne, które migrując do dyslokacji, tworzą pustki zmniejszające mobilność poszczególnych jej segmentów. Autorzy opierają się między innymi na modelu umocnienia roztworowego Fleischera [72] zaadaptowanym po raz pierwszy przez Changa w pracy [21] do umocnienia wakansami, za pomocą którego wiąże twardość (H) z koncentracją wakansów (c):

$$H = H_0 + 6\gamma\mu\sqrt{c} \quad (2)$$

gdzie H_0 – stała, γ – moduł sprężystości, μ – stała, której wartość została oszacowana na poziomie 0.038, bliskiej wartości spodziewanej dla silnego umocnienia roztworowego [18]. Wadą koncepcji umocnienia wakansami termicznymi jest brak szczegółowego wyjaśnienia dotyczącego roli wakansów w mechanizmie umocnieniowym. Przypuszcza się, iż superdyslokacja $\langle 111 \rangle$ absorbując wakanse rozpada się na różniące się ruchliwością dyslokacje cząstkowe $\langle 101 \rangle$ i $\langle 010 \rangle$.

W pracy [17] na podstawie analizy zmienności koncentracji defektów w stopach wygrzewanych w różnych temperaturach zasugerowano, iż istotnym czynnikiem sterującym zachowaniem granicy plastyczności w stopach na osnowie Fe_3Al może być umocnienie wa-

kansami termicznymi. Teorii tej sprzyja zaobserwowana temperatura anomalii granicy plastyczności, podobna jak w przypadku stopów na osnowie FeAl, a także podobne charakterystyki rozpadu superdyslokacji $\langle 111 \rangle$. Tym ciekawsze są zatem wyniki badań uzyskane w pracy [22] dotyczące stopów na osnowie Fe₃Al. O ile w stopach o koncentracjach aluminium powyżej 35% at., nie zaobserwowano znacznych różnic w przebiegu granicy plastyczności między próbkami mierzonymi w temperaturze podwyższonej a próbkami hartowanymi z tych samych temperatur, w przypadku stopów z zakresu koncentracji 20-30% at. Al takie różnice wystąpiły zgodnie z wykresami zaprezentowanymi na rysunku 11, w szczególności dla składów nadstechiometrycznych. Ponadto zauważalne są różnice w temperaturowej zależności pomiędzy próbkami nad- i podstechiometrycznymi.



Rys. 11. Temperaturowa zależność granicy plastyczności dla wybranych składów faz międzymetalicznych [22] **a)** próbki mierzone w temperaturze badania **b)** próbki hartowane z temperatury badania, mierzone w temperaturze pokojowej.

W przypadku stopu podstechiometrycznego istnieje zgodność co do temperatury anomalii w próbce mierzonej zarówno in-situ jak i hartowanej z tej temperatury. Maksimum granicy plastyczności przypada w 510°C. Gwałtowny wzrost jej wartości przypada tuż po przejściu do obszaru dwufazowego $\alpha + D0_3$. Jeśli zaś chodzi o stop nadstechiometryczny, działanie temperatury wydaje się mieć całkowicie odwrotny skutek w próbkach hartowanych i mierzonych w temperaturze hartowania – w pierwszych, w temperaturze 600°C przypada minimum granicy plastyczności, natomiast w drugich – maksimum. W związku z tym, zdaniem autorów, w stopach podstechiometrycznych Fe₃Al za wzrost granicy plastyczności odpowiedzialne jest przede wszystkim umocnienie wydzieleniowe cząstkami fazy α , zaś w obszarze

jednofazowym przy tej stechiometrii, jak również w stopie nadstechiometrycznym, główną rolę odgrywa stopień uporządkowania. Odwrotne zachowanie granicy plastyczności w przypadku stopów nadstechiometrycznych badanych in-situ a hartowanych przypisano różnym strukturom dyslokacji w fazach DO_3 i B2.

Nadal jednak trwa dyskusja pomiędzy badaczami odnośnie zachowania granicy plastyczności w tych stopach. Wciąż nie jest pewne czy w całym zakresie koncentracji aluminium obowiązuje jeden główny mechanizm umocnienia odpowiedzialny za anomalię granicy plastyczności czy jednak w zależności od koncentracji aluminium, różne mechanizmy w różnym stopniu biorą udział w umocnieniu wypadkowym. Przesłanki płynące z badań twardości stopów z zakresu koncentracji aluminium 28-40% at., przeprowadzonych w pracy [23] dowodzą, iż w obszarze występowania struktury DO_3 , umocnienie wakansami termicznymi nie jest dominującym mechanizmem umocnieniowym, lecz zmniejsza się wraz ze spadkiem zawartości aluminium. Zgodnie z powyższym, teoria wakansów termicznych dotycząca anomalii granicy plastyczności z obszaru struktury B2, prawdopodobnie nie może być rozszerzona na obszar występowania struktury DO_3 .

Precyzyjny pomiar parametru sieci przeprowadzony w pracach [73, 74] ujawnił, iż generacja wakansów termicznych, mających brać udział w anomalnym umocnieniu, występuje powyżej temperatury, w której do anomalii dochodzi. Fakt ten czyniłby model umocnienia wakansami termicznymi mało prawdopodobnym zarówno w obszarze nadstruktury B2 jak i DO_3 .

2.2.1.5 Rola dodatków stopowych

Wprowadzanie do stopów na osnowie faz międzymetalicznych dodatków stopowych, podobnie jak w przypadku materiałów klasycznych, ma na celu wpływanie na własności zarówno mechaniczne (m.in. wytrzymałościowe, plastyczne) jak i fizyczne (m.in. magnetyczne, elektryczne). Ponieważ fazy te charakteryzują się niską wytrzymałością w podwyższonych temperaturach, sterowanie składem chemicznym rokuje postęp w ich wykorzystaniu jako materiałów konstrukcyjnych w wyższym zakresie temperatur. W zależności od ilości zastosowanego pierwiastka stopowego, rozróżnia się makrododatki, mogące wpływać na charakter wiązań czy równowagę fazową i mikrostrukturę stopu, oraz mikrododatki pełniące w trakcie

procesu krystalizacji funkcję modyfikatorów zmieniających strukturę pierwotną czy usuwających zanieczyszczenia.

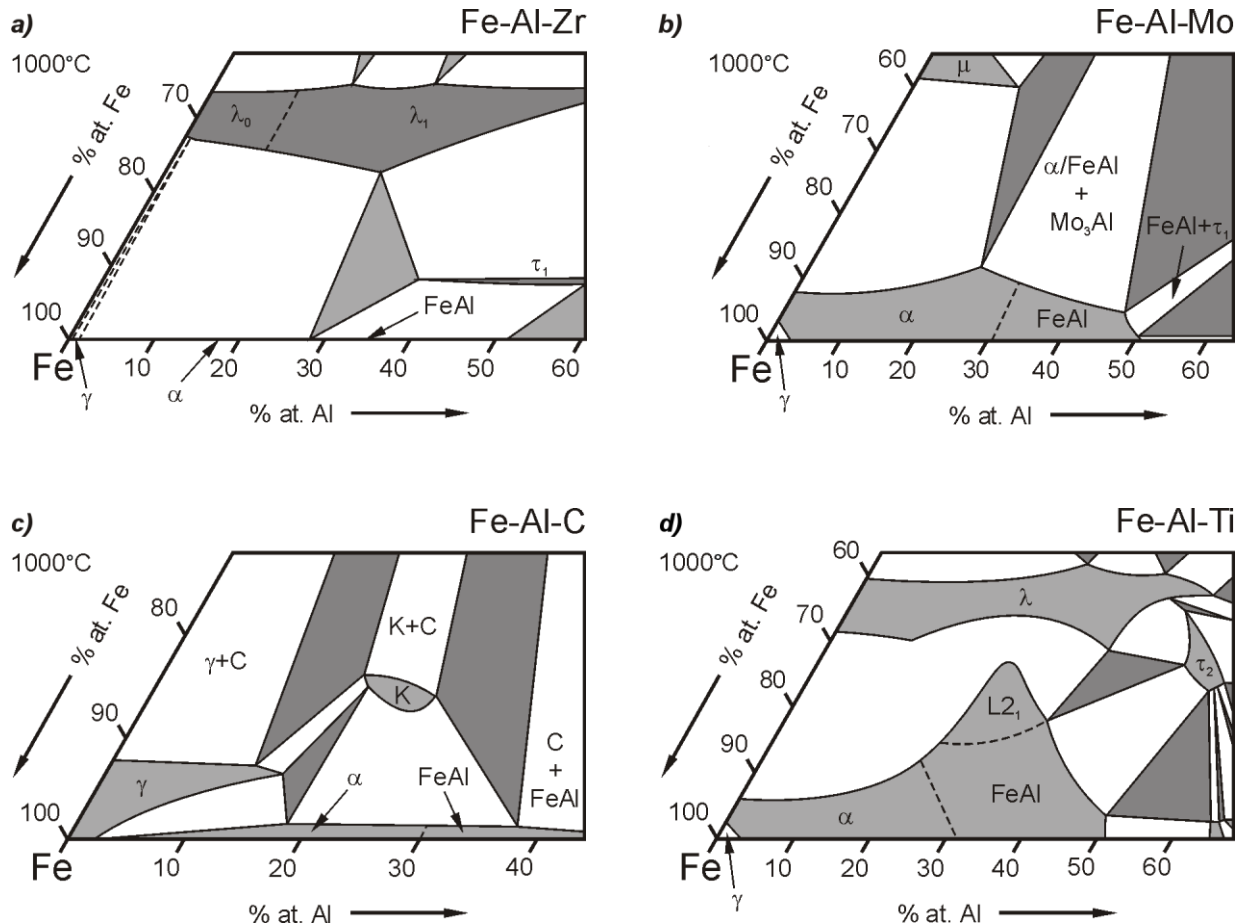
Jednym z efektów wprowadzania dodatków stopowych jest uruchamianie jednego z kilku możliwych mechanizmów umocnienia, związanych ze stopniem rozpuszczalności danego dodatku w odpowiedniej temperaturze. Praktycznie nieograniczoną rozpuszczalność w zakresie koncentracji aluminium do ok. 50% at. Wykazuje chrom zarówno w fazie α jak i α_2 (struktura B2; Rys. 2), w związku z czym, w przypadku chromu przeważa umocnienie roztworowe. Podobna sytuacja dotyczy takich pierwiastków jak Si, V, Mn, Co, Ni, Cu i Zn.

W innych układach potrójnych ograniczona rozpuszczalność pierwiastków stopowych może prowadzić do umocnienia niekoherentnymi wydzieleniami faz międzymetalicznych, na przykład faz Laves'a, jak to ma miejsce w przypadku Ti, Zr, Nb i Ta. Dobrym tego przykładem jest układ potrójny Fe-Al-Zr, gdzie w temperaturze 1000°C w równowadze z fazami układu Fe-Al pozostają: wspomniana faza Laves'a (powyżej 20% at. Zr i poniżej 50% at. Al) oraz tetragonalna faza τ_1 – $(\text{Fe,Al})_{12}\text{Zr}$ (Rys. 12a). Również w stopach z molibdenem występuje umocnienie niekoherentnymi cząstkami wydzieleni (Rys. 12b). Zastosowanie dodatku węgla daje możliwość umocnienia węglnikami, w szczególności kubiczną fazą K (Fe_3AlC), mającymi tendencję do wydzielania na granicach ziaren. Zakres występowania potencjalnych faz wydzieleni zaprezentowany został na Rys. 12c.

Chociaż w przypadku układów z ograniczoną rozpuszczalnością zwykle dominuje umocnienie wydzieleniami cząstek niekoherentnych z osnową Fe-Al, możliwe jest także umocnienie dzięki wydzieleniom faz koherentnych. Sytuacja ta ma miejsce w przypadku nieznacznego niedopasowania sieci wydzieleni i osnowy, na przykład między nieuporządkowaną fazą α układu Fe-Al (struktura A2) a wydzieleniami NiAl (struktura B2) w układzie potrójnym Fe-Al-Ni poniżej temperatury 1200°C [75]. Podobny charakter wydzieleni zaobserwowano w układzie potrójnym Fe-Al-Ti, gdzie uzyskano mikrostrukturę złożoną z dwóch koherentnych faz A2 i L_{21} (trójskładnikowy odpowiednik fazy DO_3 ; Rys. 12d).

Inną możliwością umocnienia stopów z układu Fe-Al jest ich uporządkowanie w wyższych temperaturach. W przypadku faz międzymetalicznych z tego układu efekt ten uzyskuje

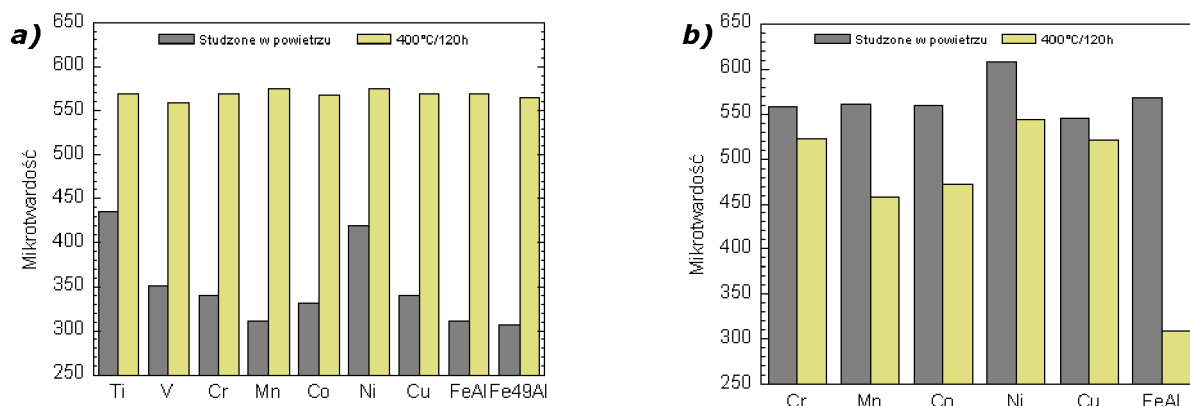
się poprzez rozszerzenie zakresu temperaturowego fazy $D0_3$. Wykazano, iż im większa różnica w promieniach atomowych między pierwiastkiem stopowym a zastępowanym atomem żelaza, tym efektywność takiego zabiegu jest wyższa.



Rys. 12. Wycinki izotermicznych (1000°C) przekrojów układów potrójnych a) Fe-Al-Zr [76] b) Fe-Al-Mo [77] c) Fe-Al-C [78] d) Fe-Al-Ti [79]

Na przeszkodzie jednak stoi ograniczona rozpuszczalność większości pierwiastków spełniających podany wymóg. Zatem na tej drodze możliwy jest tylko niewielki wzrost temperatury przemiany $D0_3 \leftrightarrow B2$. Najlepszy efekt uzyskano przy zastosowaniu dodatku tytanu dla składu Fe_2TiAl [80]. Dzięki stosunkowo wysokiej rozpuszczalności tego pierwiastka (do 20% at.), uzyskano temperaturę przemiany $L2_1 \leftrightarrow B2$ ($D0_3 \leftrightarrow B2$) na poziomie 1215°C (dla porównania, w układzie Fe-Al do przemiany dochodzi w okolicach temperatury 550°C). Wzrost temperatury przemiany odnotowano również w przypadku dodatku chromu [81]. Z podwyższeniem temperatury przemiany często wiąże się również podwyższenie maksymalnej temperatury anomalii granicy plastyczności.

W pracy [82] został określony wpływ wybranych dodatków stopowych na mikrotwardość stopów na bazie faz międzymetalicznych Fe₄₉Al (Rys 13a). Stosowano 1% dodatku różnych pierwiastków. Jedynie dodatek niklu i tytanu wykazał znaczny wzrost mikrotwardości. W przypadku tytanu wzrost ten przyporządkowano wydzieleniom cząstek innej fazy, niklu zaś – tendencji do lokowania się jego atomów w okolicach rdzeni dyslokacji utrudniając ich poślizg.



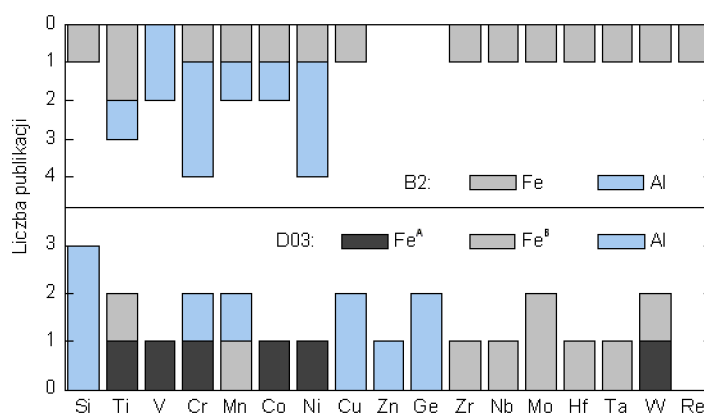
Rys. 13. Wyniki badań mikrotwardości. **a)** Stopy Fe₄₉Al1X **b)** Stopy Fe₄₅Al5X. X – dodatek stopowy jak na odpowiednim wykresie. (Wykresy sporządzone na podstawie danych z pracy [82])

Dodatek 5% do stopów z tego samego układu z zawartością 45% at. aluminium nie powodował już tak znaczących różnic jak w przypadku 1% dodatku. Nadal jednak największą mikrotwardość wykazywał stop z dodatkiem niklu (Rys 13b). We wszystkich przypadkach stopy chłodzone w powietrzu odznaczały się znacznie większą mikrotwardością niż analogiczne stopy wygrzewane przez 120 godzin w temperaturze 400°C.

Ponieważ na właściwości mechaniczne wpływa stopień uporządkowania, ważna jest informacja o preferencji obsadzania różnych typów węzłów. Wiadomo, iż na preferencyjność obsadzeń wpływa ilość stosowanej domieszki jak i struktura osnowy. Także poziom zdefektowania odgrywa niebagatelną rolę, co stwierdzono w przypadku dodatku chromu. Autorzy większości prac ([83, 84, 85, 86, 87, 88]) sugerują, iż w stopach z układu FeAl o strukturze B₂, podsięć obsadzaną przez atomy chromu najczęściej jest podsięć aluminiowa, czego bilans energetyczny jest korzystniejszy mimo jednoczesnego tworzenia defektu FeASD [83]. Z kolei w pracy [82] wyznaczono praktycznie jednakowe prawdopodobieństwo obsadzeń zarówno podsięci aluminiowej jak i żelazowej w stopach FeAl bogatych w aluminium (Fe₅₀Al₅Cr oraz

Fe₅₀Al₁Cr). Stoi to niejako w zgodzie z wynikami obliczeń zaprezentowanymi w pracy [89]. Według autorów atomy chromu, owszem zwykle zajmują podsić aluminiową, jednak preferencyjność ta zmienia się na korzyść podsić żelazowej w przypadku pojawienia się wakansu w tejże podsić w drugiej strefie koordynacyjnej atomu domieszki. W związku z powyższymi obserwacjami, rozmiary atomów nie mogą być jedynym, ani nawet głównym, czynnikiem decydującym o preferencyjności obsadzeń – w przeciwnym razie atomy chromu najczęściej obsadzałyby węzły podsić żelazowej (promień Fe to 124 pm, zaś promień Cr – 125 pm. Dla porównania promień Al wynosi 143 pm).

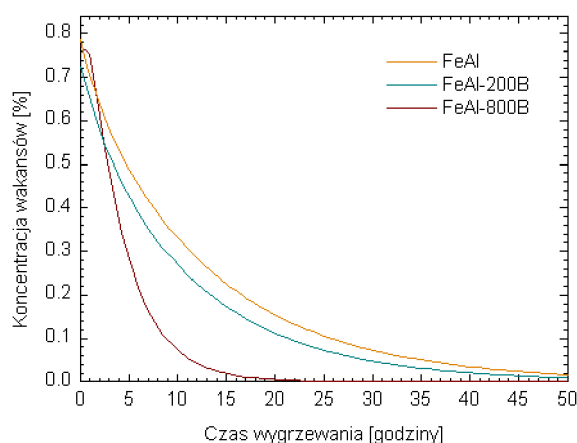
Na temat obsadzeń niklu dane literaturowe podają, iż w stopach o koncentracji do 1% tego pierwiastka, dominującą pozycją jest pozycja aluminiowa [87]. Dane dotyczące stężeń wyższych sugerują pozycję żelazową jako preferencyjną [82,83,89]. Podobne zróżnicowanie w literaturze dotyczy faz na osnowie struktury D0₃. Na rysunku 14 zostały zebrane dane dotyczące preferencyjności obsadzeń uzyskane przez różnych autorów.



Rys. 14. Dane literaturowe dotyczące preferencyjnych węzłów sieci D0₃ i B2 obsadzanych przez pierwiastki stopowe [83-89].

Wiele uwagi w literaturze zostało poświęcone wpływowi boru na właściwości faz międzymetalicznych, w szczególności faz FeAl [90, 91, 92, 93] (sugeruje się, iż skuteczność boru maleje wraz ze spadkiem koncentracji aluminium [14]). Już niewielki dodatek (do kilku procent at.) znacznie redukuje kruchość międzykrystaliczną dzięki jego skłonności do segregowania się na granicach ziaren. Sprzyja to modyfikacji charakteru pękania na bardziej plastyczny – śródkrystaliczny co w pracach [90, 91] przypisane zostało silnemu oddziaływaniu przyciągającemu między atomami boru i wakansami migrującymi do granic ziaren w wysokich

temperaturach (segregacja nierównowagowa), oraz silnemu oddziaływaniu odpychającemu pomiędzy atomami boru w temperaturach niższych (segregacja równowagowa). Bor znacznie poprawia kinetykę migracji wakansów, w związku z czym czas wygrzewania konieczny do redukcji koncentracji wakansów ulega znacznemu skróceniu w przypadku stopów z dodatkiem tego pierwiastka (Rys. 15).

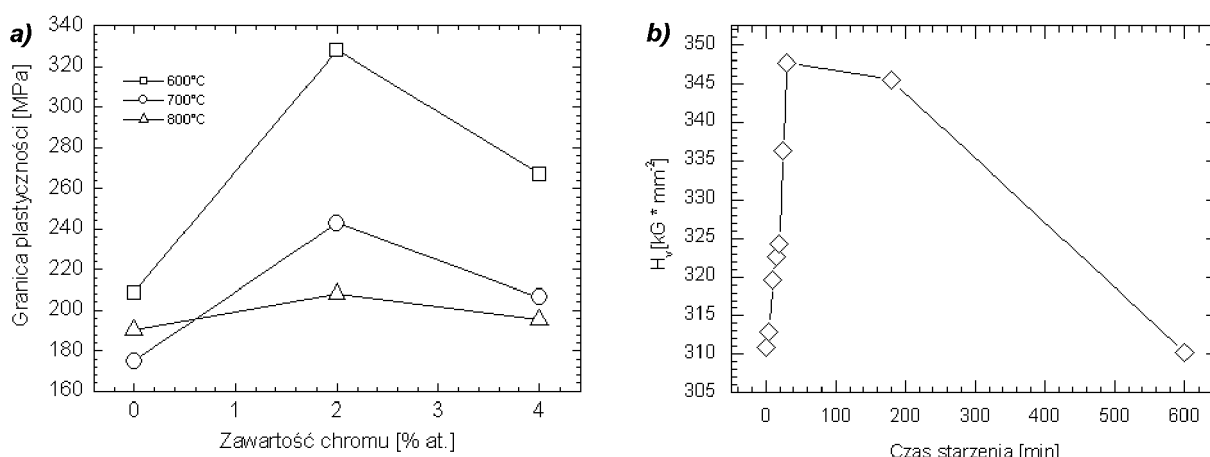


Rys. 15. Szybkość eliminacji wakansów termicznych w stopach FeAl bez dodatku oraz z mikrododatkiem boru [90]

Segregacja boru na granicach ziaren a w konsekwencji większa ich wytrzymałość skutkuje także podwyższeniem wytrzymałości oraz granicy plastyczności w temperaturze pokojowej [92]. W tej samej pracy stwierdzono redukcję wielkości ziarna w Fe45Al z dodatkiem 4% at. B o 91.7% w stosunku do Fe45Al bez dodatku.

2.2.1.5.1 Rola chromu

Już mały dodatek chromu (do 5% at.) do stopów z układu Fe-Al znacznie poprawia plastyczność w temperaturze pokojowej w minimalnym jedynie stopniu wpływając na ich właściwości korozyjne. Znaczny wzrost granic plastyczności i wytrzymałości zaobserwowano w Fe45Al po dodaniu 5% at. Cr [94]. Podobne działanie chromu zostało odnotowane w pracy [95], gdzie wzrost granicy plastyczności w Fe26Al w temperaturach powyżej 600°C został przyporządkowany działaniu umocnienia roztworowego (Rys 16a).



Rys. 16. a) Wpływ dodatku chromu na granicę plastyczności w stopach Fe₂₆Al w temperaturach 600, 700 i 800°C [95] **b)** Wpływ 5% at. chromu na zależność mikrotwardości od czasu starzenia w 300°C (na podstawie [96]).

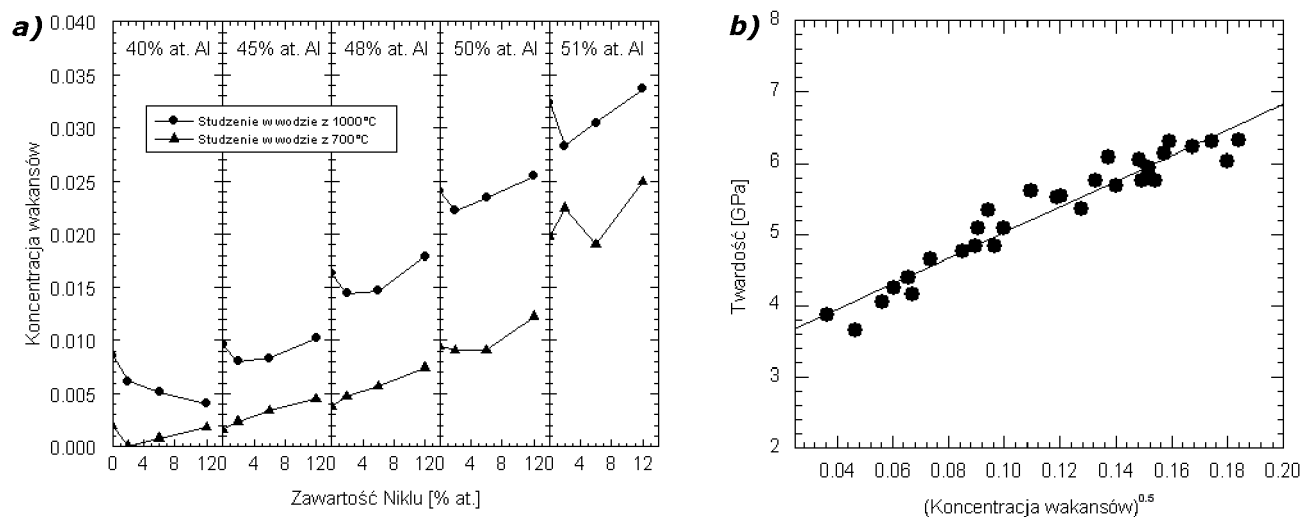
Z izotermicznego przekroju w 1000°C potrójnego układu równowagi fazowej (Rys. 2) wynika, iż w obu przypadkach (2% at. i 4% at. chromu) działa ten sam mechanizm umocnieniowy. Dlatego, według autora, nie jest jasna przyczyna braku monotonicznego wzrostu wartości umownej granicy plastyczności jak to ma miejsce w przypadku molibdenu czy tytanu.

Analiza dylatometryczna wraz z różnicową kalorymetrią skaningową (DSC) przeprowadzone w pracy [96] sugerują, iż już kilkuprocentowy dodatek chromu stabilizuje strukturę B2 spowalniając jednocześnie przemianę $B2 \leftrightarrow DO_3$ w stopach Fe₂₈Al z 2% i 5% at. Dodatkem chromu. Potwierdzają to przeprowadzone w tej samej pracy badania mikrotwardości. Wzrost zawartości chromu wyraźnie wpływa na opóźnienie formowania się domen DO_3 a także utrudnia koalescencję granic tychże domen. Wynikiem jest nietypowy przebieg krzywej zależności mikrotwardości od czasu starzenia w temperaturze 300°C (Rys. 16b).

2.2.1.5.2 Rola niklu

Dodatek niklu ściśle wiąże się z koncentracją wakansów w stopach z układu Fe-Al, a co za tym idzie z ich właściwościami mechanicznymi. Pike i współpracownicy [97] badając wpływ do 12% at. tego dodatku na twardość i koncentrację wakansów w stopach o zawartościach 40 do 51% at. aluminium (Rys. 17a) dowiedli, iż nikiel przede wszystkim zwiększa twardość stopów poprzez modyfikację poziomu zdefektowania. Nie ma natomiast dowodu na znaczący udział niklu w mechanizmie umocnienia roztworowego. Także nieznacznie zmiękczenie materiału dodatkiem niklu w stanie wysokiego zdefektowania wakansami termicznymi (jak

sugeruje Schneibel w [98]) nie zostało potwierdzone. Została za to potwierdzona liniowa zależność twardości stopów FeAl od pierwiastka koncentracji wakansów zaproponowana w pracy [21] (Rys. 17b). Ponadto wykazano, iż dodatek niklu w znaczny sposób utrudnia wygrzewanie się nierównowagowych wakansów.



Rys. 17. A) Wpływ dodatku niklu na koncentrację defektów w stopach o zawartości aluminium od 40 do 51% at. Hartowanych z 1000 i 700°C [97]
b) Liniowa zależność twardości stopów z układu Fe-Al o zawartości aluminium od 45-51% at. Z dodatkiem niklu do 12% at. [97]

2.2.2 Metody wyznaczania struktury defektowej

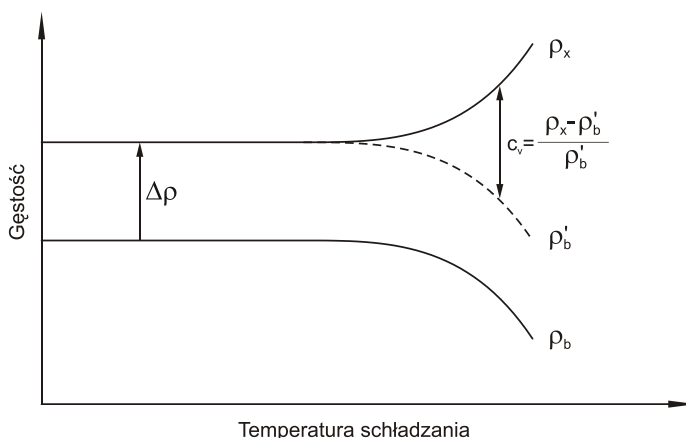
Defekty struktury wywierają kluczowy wpływ na własności materiału, tj. jego własności mechaniczne (granica plastyczności, moduł sprężystości, twardość, itp.), elektryczne, magnetyczne czy dyfuzyjne. Fakt ten stanowi podstawę różnorodnych technik wyznaczania struktury defektowej. Oczywiście nie istnieje własność materiałowa zależna wyłącznie od rodzaju czy koncentracji defektów – zatem w wielu przypadkach wyodrębnienie takiego wpływu jest praktycznie niemożliwe, zaś uzyskiwane wyniki są obarczone dużą dozą subiektywizmu. Dlatego preferowane techniki wyznaczania struktury defektowej opierają się na takich własnościach materiałów, które w dominującym stopniu zależą od rodzaju i koncentracji defektów. Technikami tego typu, tj. technikami pośrednimi, wyznaczającymi stopień zdefektowania poprzez badanie zmiany pewnej własności materiałowej, są między innymi, techniki biorące pod uwagę ciepło właściwe [99, 100], opór elektryczny [100, 101] czy samodyfuzję [102]. Warte uwagi są także bezpośrednie techniki spektroskopowe, wykorzystujące określone promieniowanie elektromagnetyczne, między innymi: techniki dyfrakcyjne, spektroskopia anihilacji pozytonów czy rzadziej stosowana w tej dziedzinie spektroskopia efektu Mössbauera. Wybór techniki uzależniony jest także od spodziewanej ilości, typu i wielkości defektów. W przypadku defektów dużych objętościowo, takich jak pęknięcia, z powodzeniem stosuje się techniki makroskopowe, między innymi reflektometrię różnicową czy spektroskopię ultradźwiękową [103]. Charakterystyka defektów liniowych doskonale realizowana jest przez metody mikroskopowe, w szczególności mikroskopię elektronową [104,105]. W niniejszej pracy krótko omówiono klasyczne metody pośrednie zaś szerzej opisano techniki wyznaczania defektów punktowych metodami spektroskopowymi.

2.2.2.1 Klasyczne metody pośrednie

Często stosowanymi sposobami wyznaczania koncentracji defektów punktowych c_v są metody korelujące zmianę parametru sieci ze zmianami parametrów objętościowych materiału. W jednej z tych metod miarą ilości defektów jest różnica w gęstościach materiału, wyznaczonych dwoma różnymi technikami eksperymentalnymi [106]:

$$c_v = \frac{\rho_x - \rho_b}{\rho_b} \quad (3)$$

gdzie ρ_x oznacza gęstość obliczoną na podstawie parametru sieci wyznaczonego za pomocą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, a ρ_b to gęstość zmierzona techniką hydrostatyczną lub piknometryczną [107,108]. Metoda ta jest stosowana przede wszystkim do określania koncentracji wakansów termicznych, obecnych w materiale szybko schłodzonym z wybranej temperatury, w której uzyskano ich równowagową ilość. W fazach międzymetalicznych, z układu Fe-Al, gdzie masy atomowe żelaza i aluminium różnią się w sposób zasadniczy, metoda ta jest niezwykle wrażliwa na dokładność określonego składu chemicznego, szczególnie w okolicach składu stechiometrycznego. W związku z tym, w pracy [106] została dodatkowo zaproponowana poprawka redukująca błąd w wyznaczonym parametrze sieci, wynikający z owej niedokładności składu chemicznego. Schemat metody został zilustrowany na rysunku 18.



Rys.18. Schemat metody wyznaczania koncentracji defektów [106].

W pierwszym kroku dopasowuje się zmierzone wartości eksperymentalne ρ_b oraz ρ_x za pomocą odpowiednich funkcji teoretycznych:

$$\rho_x(T) = \left[\frac{1}{\rho_{x,0}} - \frac{\Delta V_{r,0}}{M} \exp\left(\frac{-Q_r}{kT}\right) \right]^{-1} \quad (4)$$

$$\rho_b(T) = \left[\frac{1}{\rho_{b,0}} + \frac{\Delta V_{v,0}}{M} \exp\left(\frac{-Q_v}{kT}\right) \right]^{-1} \quad (5)$$

gdzie $\rho_{b,0}$ i $\rho_{x,0}$ to gęstości materiału bez obecności wakansów w temperaturze 0 K, $\Delta V_{v,0}$ i $\Delta V_{r,0}$ – stałe, M – masa próbki, Q_v – efektywna energia tworzenia wakansu, Q_r – efektywna

energia aktywacji, T – temperatura z której próbkę schładzano. W następnym kroku przeprowadza się ekstrapolację krzywych 4 i 5 do temperatury $T = 0$. Następnie krzywą 5 przesuwamy do momentu przecięcia z krzywą 4 w $T = 0$ (wartość przesunięcia $\Delta\rho = \rho_{x,0} - \rho_{b,0}$). Miarą koncentracji defektów w temperaturze T uwzględniającą niepewność składu chemicznego jest wynik równania 3 po wstawieniu do niego wartości ρ'_b w miejsce ρ_b .

Inną metodą bazującą na badaniu reakcji materiału na podwyższonej temperaturze jest metoda dylatometryczna. Metoda ta uwzględnia zmiany długości materiału oraz wartości parametru sieci, wynikające z tworzenia się wakansów termicznych w kryształach z układu regularnego. W metodzie tej określa się, z jednej strony, względną zmianę długości $\frac{\Delta l}{l_0}$ dwóch jednakowych próbek materiału w temperaturze pomiarowej T i temperaturze odniesienia (zwykle temperaturze pokojowej), a z drugiej, odpowiednią zmianę względnej wartości parametru sieci $\frac{\Delta a}{a_0}$. Równowagowa koncentracja wakansów w temperaturze T wyznaczana jest z zależności [58, 109]:

$$c_v = 3 \left(\frac{\Delta l}{l_0} - \frac{\Delta a}{a_0} \right). \quad (6)$$

W pracy [110] zasugerowano, iż w stopach wykazujących wysoki stopień uporządkowania, wpływ uporządkowania nie może być pominięty i do wyznaczenia koncentracji wakansów należy zastosować dodatkowo następującą poprawkę:

$$\Delta c_v = (1 + c_v) \left[\left(1 + \frac{\Delta l}{l_0} \right)^3 \left(1 + \frac{\Delta a}{a_0} \right)^{-3} - 1 \right] \quad (7)$$

gdzie c_v to koncentracja wakansów wyznaczona za pomocą równania (6), a Δc_v to dodatkowa zmiana tej koncentracji wynikająca z uporządkowania próbki.

Innym czynnikiem fizycznym wnoszącym informację na temat poziomu zdefektowania materiału jest jego opór elektryczny. Z reguły Matthiessena [109] wiadomo, iż opór właściwy jest sumą dwóch składników:

$$\rho = \rho_1(T) + \rho_0 \quad (8)$$

gdzie $\rho_1(T)$ to opór właściwy zależny od temperatury, związany z rozpraszaniem fal elektrowych na fononach sieci, zaś ρ_0 to czynnik związany z zaburzeniami sieci krystalicznej, tzw. opór resztkowy zależny między innymi od koncentracji defektów¹. W materiałach metalicznych, nie wykazujących własności nadprzewodzących, opór właściwy $\rho_1(T)$ zmierza do zera przy T zmierzającym do 0, natomiast opór resztkowy pozostaje stały. Pomiar ρ w temperaturach helowych praktycznie eliminuje udział czynnika temperaturowego. Stężenie wakansów jest w takim przypadku proporcjonalne do oporu elektrycznego:

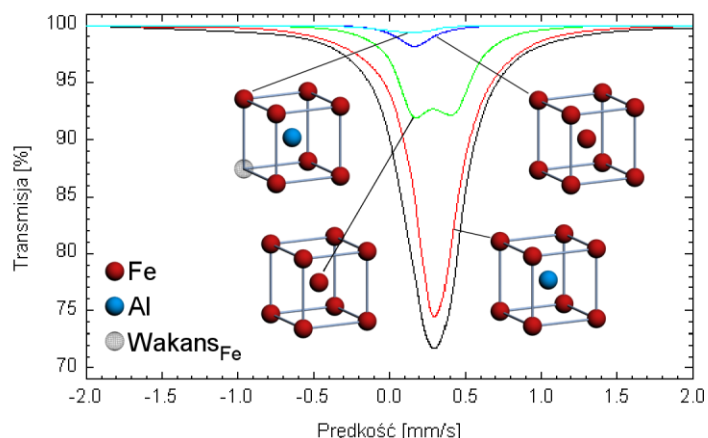
$$c_v \sim \text{const} \cdot \rho \quad (9)$$

2.2.2.1.1 Spektroskopia mössbauerowska

Efekt Mössbauera [111] nie jest techniką powszechnie stosowaną do wyznaczania struktury defektowej. Niemniej jednak w związkach zawierających żelazo (lub inny nuklid mössbauerowski, np. cynę) określenie konfiguracji atomowej w najbliższym otoczeniu tegoż nuklidu umożliwia detekcję ewentualnych zaburzeń periodyczności sieci krystalicznej. Przykładowo w pracy [113] analiza widm uzyskanych dla stopów FeCr pozwoliła na detekcję wakansów termicznych, m. in. defektów Schottky'ego. Z kolei jeden z modeli analizy widma, uzyskiwanego w technice wykorzystującej efekt Mössbauera [105, 112] zakłada, iż każda faza w badanym materiale jest opisana przez cztery linie spektralne odnoszące się do nuklidu (rys. 19):

1. znajdującego się w bezdefektowym obszarze jednej z faz w materiale, charakteryzującego się pojedynczą linią spektralną o największym natężeniu,
2. sąsiadującego z defektem FeASD (również pojedyncza linia o znacznie niższym natężeniu),
3. znajdującego się w pozycji FeASD (sytuacja reprezentowana jest przez dublet kwadrupolowy),
4. w którego najbliższym otoczeniu znajduje się wakans żelazowy (także dublet kwadrupolowy).

¹ Na opór resztkowy mają wpływ także takie defekty jak dyslokacje czy granice ziaren.



Rys.19.Widmo mössbauerowskie rozłożone na cztery składowe odnoszące się do czterech założonych konfiguracji atomowych w najbliższym otoczeniu atomu żelaza. Dane na podstawie pracy [105].

2.2.2.2 Anihilacja pozytonów

Ponieważ spektroskopia anihilacji pozytonów jest główną techniką użytą w obecnych badaniach, na wstępie zostaną omówione jej główne aspekty teoretyczne i metodologiczne. Szczegóły dotyczące techniki pomiaru czasów życia pozytonów zostaną omówione w rozdziale 2.2.2.2.3.2, natomiast teoria i konkretne zastosowania związane z oddziaływaniem implantowanych pozytonów z defektami struktury materiałów – w rozdziałach 2.2.2.2.2 (podstawy) oraz 2.3.

Pozyton jest antycząstką elektronu. Posiada identyczną do elektronu masę spoczynkową ($9.11 \cdot 10^{-31}$ kg), spin ($\frac{1}{2}$), identyczny co do wartości bezwzględnej ładunek elektryczny ($1.602 \cdot 10^{-19}$ C) oraz moment magnetyczny [114, 115]. Zarówno pozyton jak i elektron w warunkach izolowanych są stabilne. Jeśli jednak dojdzie do kontaktu obu cząstek, ich masa spoczynkowa w wyniku aktu anihilacji zostaje zamieniona na energię pary kwantów γ , rozchodzących się w przeciwnych kierunkach zgodnie z zasadami zachowania pędu i energii.

$$e^{-} + e^{+} \rightarrow \gamma + \gamma \quad (10)$$

Jeśli cząstki anihilowały w stanie spoczynku, wypadkowa suma energii rozchodzących się kwantów równać się musi sumarycznej masie spoczynkowej obu cząstek:

$$2m_0c^2 = 2 \cdot 511 \text{ keV} \quad (11)$$

Pozyton, którego istnienie zostało przewidziane w 1928 roku przez Diraca [116], został zaobserwowany po raz pierwszy w 1932 przez Andersona w komorze bąbelkowej [117]. Już parę lat po tym odkryciu zostały podjęte pierwsze próby zbadania korelacji kątowych między kwantami anihilacyjnymi [118]. W niedługim czasie obliczenia teoretyczne [119] wskazały na decydujący wpływ pędu elektronu na pęd anihilującej pary a w efekcie energie anihilujących kwantów. Możliwe zatem stało się badanie pędów elektronów znajdujących się w badanych materiałach a co za tym idzie precyzyjne określenie struktury elektronowej materiału. Dalsze badania oddziaływań pozytonu z materią wskazały wpływ defektów na takie parametry anihilacyjne jak czas życia, rozkład kątowy czy energie anihilujących kwantów, co dodatkowo zwiększyło obszar zastosowań technik anihilacyjnych o defektoskopię badanych materiałów. Zaowocowało to rozwojem różnych technik eksperymentalnych opartych o zjawisko anihilacji pozytonów.

Czas życia τ pozytonu jest funkcją gęstości elektronowej ośrodka, w którym pozyton się znajduje. Wynika to z nakładania się funkcji falowej pozytonu (funkcja gęstości pozytonu $|\psi^+(r)| = n_+(r)$) i funkcji gęstości elektronów ośrodka $n_-(r)$ [120]:

$$\lambda = \frac{1}{\tau} = \pi r_0^2 c \int |\psi^+(r)|^2 n_-(r) \gamma dr \quad (12)$$

gdzie: λ – szybkość anihilacji ($= \frac{1}{\tau}$, τ – czas życia), r_0 – klasyczny promień elektronu, \mathbf{r} – wektor wodzący, c – prędkość światła, $\gamma = \gamma[n_-(\mathbf{r})] = 1 + \Delta n_-/n_-$ – funkcja korelacji uwzględniająca oddziaływanie kulombowskie między pozytonem a elektronem. Zatem im mniejsza gęstość elektronowa, tym czas życia pozytonu jest dłuższy. Obszarami, w których dochodzi do zaburzenia gęstości elektronowej są różnego rodzaju pustki, w których brakuje jonów czy atomów - tj. wakanse, konglomeraty wakansów oraz dyslokacje.

2.2.2.2.1 Źródła pozytonowe

Nowoczesne technologie wykorzystują skolimowane, monoenergetyczne wiązki pozytonów otrzymane na drodze generacji par [115, 103] lub z wykorzystaniem izotopów radioaktywnych. W procesie kreacji par, odwrotnym do procesu anihilacji, wysokoenerge-

tyczny kwant γ przekształca się w otoczeniu ciężkiego jądra atomowego w parę elektron-pozyton:

$$\gamma \rightarrow e^{-} + e^{+} \quad (13)$$

Promieniowanie służące do kreacji par otrzymuje się zwykle w akceleratorach lub poprzez bombardowanie termicznymi neutronami ciężkich jąder np. ^{113}Cd .

Innym sposobem wytwarzania wiązek pozytonów jest wykorzystywanie izotopów o krótkim czasie połowicznego rozpadu. Przykładowo jądro atomu miedzi ^{63}Cu przechwytyjąc neutron o wysokiej energii przechodzi w miedź ^{64}Cu o czasie połowicznego rozpadu 12.8 h, który z kolei rozpadając się emituje pozytony [103]. Polichromatyczne wiązki spowalnia się przez zastosowanie specjalnych moderatorów natomiast kolimacja monochromatycznej już wiązki odbywa się z zastosowaniem odpowiednich soczewek magnetycznych.

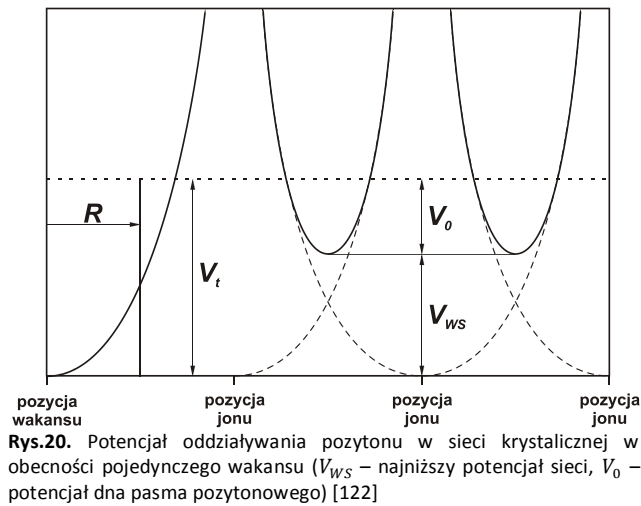
Ponieważ wytwarzanie wiązek pozytonów wiąże się z budową kosztownej aparatury, niejednokrotnie wykorzystującej reaktory atomowe i/lub akceleratory cząstek, z dużym powodzeniem stosowane są źródła pozytonów, jakimi są naturalne rozpady β^{+} izotopów promieniotwórczych. W badaniach zawartych w niniejszej pracy wykorzystany został taki właśnie typ źródła, którego charakterystyka przedstawiona została w rozdziale 2.2.2.2.3.2.

2.2.2.2.2 Podstawy teoretyczne pozytonowych metod wyznaczania struktury defektowej

W określaniu struktury defektowej przy pomocy anihilacji pozytonów wykorzystywane są głównie: spektroskopia czasów życia pozytonów (*Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy* – *PALS*) i techniki oparte o zjawisko poszerzenia Dopplera linii w widmie energetycznym kwantów anihilacyjnych (*Doppler Broadening Spectroscopy* – *DBS*, *Coincidence Doppler Broadening Spectroscopy* – *CDBS* oraz *Slow Positron Implantation Spectroscopy* – *SPIS*).

Pozyton po wnikięciu do materiału ulega szybkiej termalizacji a następnie anihiluje z elektronem z pasma przewodnictwa, elektronem walencyjnym lub elektronem rdzenia atomowego [121]. W przypadku materiału niezdefektowanego, pozyton anihiluje ze stanu

zdelokalizowanego (anihilacja swobodna)[49], natomiast w materiałach, zawierających pewną ilość pustek, np. defektów typu wakans, pozyton może być wychwycony przez defekt. Warunkiem wychwytu jest niższa energia potencjalna pozytonu w defekcie niż w *bulku*². Przypadek anihilacji w pojedynczym wakansie został zilustrowany na rysunku 20. W idealnym kryształcie potencjał pozytonu kształtowałby się na poziomie $V_0 + V_{WS}$. Wakans w sieci krystalicznej pełni rolę studni potencjału, w której stermalizowany pozyton może zostać zlokalizowany.



Z obliczeń kwantowych wynika, iż stan związany pozytonu w wakansie może być utworzony jeśli energia potencjalna V_t pozytonu w wakansie spełnia nierówność:

$$V_t > \frac{\pi^2}{8} \frac{\hbar^2}{m_0 R^2} \quad (14)$$

gdzie R oznacza promień studni potencjału jak na rysunku 20. W przypadku defektów, których energia wiązania bliska jest energii termicznej pozytonu, może dodatkowo dojść do jego ucieczki z powrotem do stanu swobodnego (proces depułpkowania). Niemniej jednak w większości metali, gdzie zarówno potencjał wychwytu jak i energia wiązania w defekcie są stosunkowo wysokie (np. dla aluminium potencjał wychwytu $V_t = 7$ eV a energia wiązania $E_b = 2$ eV) taki proces jest zazwyczaj nieuwzględniany. Jeśli ostatecznie dojdzie do zlokalizo-

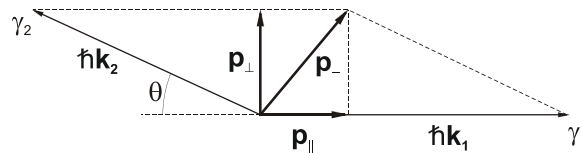
² W literaturze anglojęzycznej niezdefektowany obszar materiału określany jest terminem „bulk”. Ponieważ w polskim języku nie istnieje odpowiedni równoważnik tego określenia, dlatego używane będzie wyrażenie anglojęzyczne w rozumieniu materiału nie zawierającego defektów, w tym defektów punktowych a wakansów w szczególności.

wania pozytonu w defekcie, anihilacja odbywa się z niskoenergetycznymi elektronami obecnymi wewnątrz defektu, lub z elektronami walencyjnymi atomów znajdujących się w jego otoczeniu. Ponieważ gęstość elektronowa w defektach typu wakans jest mniejsza niż w niezdefektowanej części materiału, pozyton zlokalizowany w defekcie anihiluje z mniejszą szybkością niż w litym materiale. W związku z tym, anihilacja swobodna i anihilacja z defektu charakteryzują się zarówno różnymi wartościami średniego czasu życia pozytonu jak i energią fotonów powstałych w wyniku anihilacji. Różna wartość czasu życia pozytonu w materiale niezdefektowanym i w defekcie umożliwia wykrywanie i charakteryzację defektów metodą PALS, natomiast różnica energii kwantów anihilacyjnych powstałych w dwu wymienionych wyżej procesach anihilacji stanowi podstawę detekcji defektów za pomocą technik dopplerowskich.

2.2.2.2.3 Wybrane techniki pozytonowe

2.2.2.2.3.1 Metody wykorzystujące efekt Dopplera (DBS, CDBS, SPIS)

W procesie anihilacji masa spoczynkowa pary pozyton-elektron $2m_0c^2 = 2 \cdot 511 \text{ keV}$ zamieniana jest na kwanty promieniowania gamma. Energia każdego z tych kwantów jest nieco zmodyfikowana przez energię kinetyczną anihilującej pary oraz przez energię potencjalną oddziaływania kulombowskiego między anihilującą parą a zewnętrznym polem elektrycznym (o ile takie pole jest obecne w trakcie anihilacji). Mimo iż przyczynki do energii rozchodzących się kwantów są niewielkie - rzędu 1 keV, powodują one mierzalne zaburzenia w charakterystyce emitowanych kwantów anihilacyjnych.



Rys.21. Rozkład pędów anihilującej pary pozyton-elektron

Zakładając, że anihilujący pozyton jest sternalizowany ($p_+ \ll p_- \ll m_0c$), pęd anihilującej pary elektron-pozyton jest praktycznie pędem elektronu. Jeśli anihilacja odbywa się z emisją dwóch kwantów gamma (Rys.3), co jest zdarzeniem o największym prawdopodobień-

stwie (99,73% [114, 123]), proces anihilacji spełnia następujące zasady zachowania pędu i energii:

$$\mathbf{p}_- = \hbar \mathbf{k}_1 + \hbar \mathbf{k}_2 \quad (15)$$

$$\sqrt{p_-^2 c^2 + m_-^2 c^4} + m_+ c^2 = \hbar c(k_1 + k_2) \quad (16)$$

gdzie: \mathbf{p}_- to pęd elektronu, $\hbar \mathbf{k}_i$ – pędy obu anihilacyjnych kwantów γ , a $m_+ = m_- = m_0$ – masy spoczynkowe pozytonu i elektronu. Ze względu na znikomą wartość \mathbf{p}_- w porównaniu z $\hbar \mathbf{k}_i$ obydwa kwanty anihilacyjne poruszają się w przeciwnych kierunkach (prawie antyrównolegle) a ich energie wynoszą:

$$E_1 \simeq m_0 c^2 + \frac{1}{2} c p_{\parallel} \quad (17)$$

$$E_2 \simeq m_0 c^2 - \frac{1}{2} c p_{\parallel} \quad (18)$$

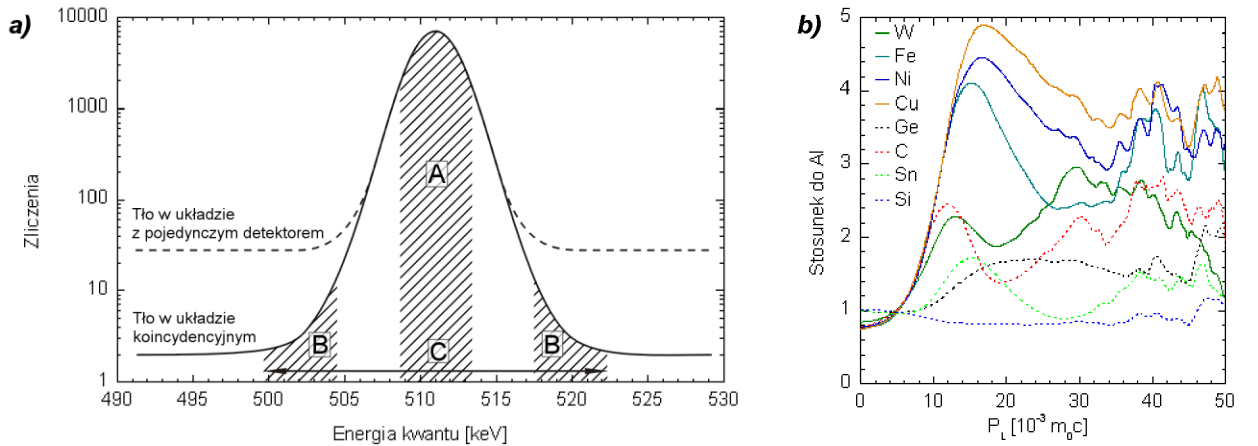
gdzie: p_{\parallel} oznacza składową pędu anihilującej pary równoległą do kierunku rozchodzenia się kwantów γ (równą składowej równoległej pędu elektronu) [114]. Jak widać z rozwiązań (17) i (18) jeden z kwantów γ posiada energię nieco wyższą od energii spoczynkowej elektronu, drugi zaś nieco niższą od tej energii. Jest to tzw. przesunięcie dopplerowskie energii. Oczywiście elektrony anihilujące w różnych aktach anihilacji różnią się wartością p_{\parallel} . Z tego powodu rejestrowane energie kwantów anihilacyjnych zawierają się w pewnym przedziale, którego wielkość zależy od maksymalnej wartości p_{\parallel} . Rozmycie wartości p_{\parallel} prowadzi do dodatkowego poszerzenia odpowiedniej linii w energetycznym widmie kwantów anihilacyjnych³. Na rysunku 22a zilustrowano przykładowe widmo energetyczne zarejestrowane techniką DBS w obszarze linii widmowej 511keV (linia przerywana). Jak już wspomniano, poszerzenie tej linii jest związane z anihilacją pozytonów z niskoenergetycznymi elektronami znajdującymi się w defektach typu wakans. Miarą tego poszerzenia, stosowaną w technice DBS, jest parametr S zdefiniowany jako stosunek pola w centralnej części piksu (A) do całkowitego pola pod pikiem (C), tj. $S = A/C$ (lineshape-parameter), W przypadku działania czynnika generującego defekty

³ Podstawowe rozmycie linii spowodowane jest energetyczną zdolnością rozdzielczą detektora.

w materiale (np. temperatury, promieniowania jonizującego itp.), zmiany tego parametru odzwierciedlają zmianę koncentracji defektów c_D pod wpływem danego czynnika [49]:

$$c_D = \frac{1}{\tau_f \kappa} \left(\frac{S - S_f}{S_D - S} \right) \quad (19)$$

gdzie S oznacza zmierzone poszerzenie linii widmowej 511 keV, S_f i S_D to referencyjne poszerzenia tej linii widmowej, wyznaczone odpowiednio dla materiału niezdefektowanego i zawierającego graniczną ilość defektów (przy której wszystkie pozytony anihilują w defektach), τ_f – czas życia pozytonu w litym materiale, a κ – prędkość wychwytu pozytonu przez defekt.



Rys.22. a) Widmo poszerzenia dopplerowskiego linii 511 keV. Linia przerywana oznacza widmo zmierzone w układzie z pojedynczym detektorem (DBS), linia ciągła – w koincydencyjnym układzie z dwoma detektorami (CDBS) (A – pole w centralnej części piksu, C – całkowite pole pod piksem. Podstawa obszaru A, dla serii widm zmierzonych w danym eksperymencie zawiera się zawsze pomiędzy ustalonymi wartościami energii E_{min} i E_{max}) **b)** Widma energetyczne wybranych pierwiastków, unormowane w stosunku do krzywej zarejestrowanej dla czystego aluminium [124]. (Ze względu na symetrię widma energetycznego na wykresie została uwzględniona tylko prawa część piksu)

Pojedynczy detektor, poza anihilacyjnymi kwantami γ , rejestruje stosunkowo wysoki poziom tła, tj. liczby zliczeń w obszarach rozciągających się na lewo i na prawo od centrum piksu. Z tego powodu analiza tej części widma jest praktycznie niemożliwa. Zastosowanie drugiego detektora i rejestracja kwantów w koincydencji w technice CDBS pozwala na znaczne obniżenie tła w widmie (linia ciągła na rysunku 22a), umożliwiając skuteczną analizę wysokoenergetycznych kwantów γ , będących efektem anihilacji pozytonu z elektronami rdzeni atomów znajdującymi się w otoczeniu miejsca anihilacji. W tym przypadku dodatkowym parametrem charakterystycznym jest parametr $W = B/C$ (wing-parameter). Ponieważ zarówno natężenie jak i kształt „skrzydeł” widma jest zależny rodzaju pierwiastka chemicznego, w po-

blizu którego elektron anihilował, technika ta znajduje zastosowanie w identyfikacji otoczenia chemicznego defektu. Na rysunku 22b widoczne są krzywe zarejestrowane dla wybranych pierwiastków, unormowane do krzywej pochodzącej od pierwiastka referencyjnego (Al). Ze względu na symetrię widma energetycznego krzywe na rys.5b zostały ograniczone do ich prawej strony względem maksimum. Wyraźne różnice wysokoenergetycznych części widma poszczególnych pierwiastków ($P_L > 10 \cdot 10^{-3} m_0 c$) pozwalają, przez porównanie zmierzonego widma ze wzorcem, na identyfikację otoczenia chemicznego miejsca, w którym doszło do anihilacji. Materiałem referencyjnym jest zwykle monokryształ jednego ze składników stopu poddawanego badaniu. Przykładowo w pracy [121], w której badane były defekty w krzemie z mikrododatkami, materiałem referencyjnym był monokryształ krzemu, natomiast w pracy [125], gdzie przedmiotem badań były stopy Fe_3Al – czyste żelazo.

Modyfikacja polegająca na zastąpieniu stacjonarnego źródła promieniotwórczego wiązką wolnych pozytonów (*SPIS*) o regulowanej energii, pozwala na znaczne zwiększenie czułości techniki dopplerowskiej na koncentrację defektów. Technika *SPIS* pozwala określić tzw. dyfuzję zwrotną pozytonów do powierzchni (*back-diffusion*)[126]. Na tej podstawie obliczana jest długość drogi dyfuzji pozytonu L_+ , związanej z prędkością wychwytu pozytonu (κ) w badanym materiale:

$$\kappa = \frac{1}{\tau_B} \left(\frac{L_B^2}{L_+^2} - 1 \right) \quad (20)$$

gdzie τ_B , L_B – czas życia i długość drogi dyfuzji pozytonu w materiale niezdefektowanym. Otrzymana wartość κ pozwala wyznaczyć koncentrację c defektów próbce:

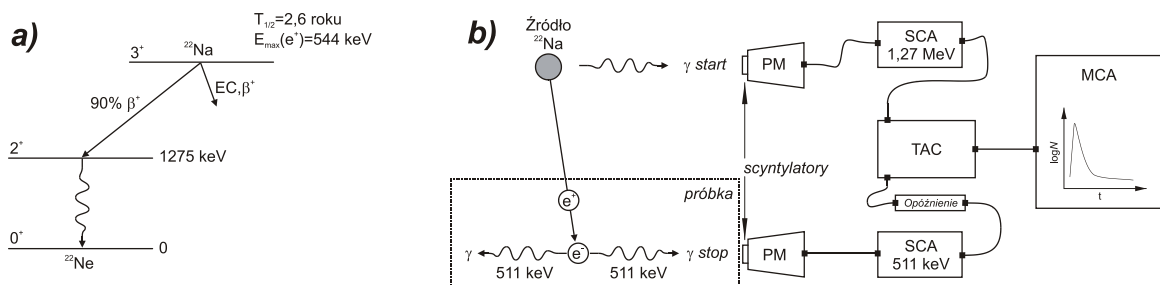
$$c = \frac{\kappa}{\mu} \quad (21)$$

gdzie μ – stała materiałowa (np. dla Fe_3Al $\mu \cong 4 \cdot 10^{14} \text{ at. s}^{-1}$ [56]). Czułość metody *SPIS* w przypadku stopów Fe_3Al została oszacowana na poziomie $c_{\max} = 0.7 \text{ at.}^{-1}$ [125], czyli praktycznie jako nieograniczona od góry. Dla porównania, czułość metod PALS i DB zawiera się od 10^{-7} do 10^{-4} at^{-1} (patrz rozdział 2.3).

2.2.2.2.3.2 Spektroskopia czasów życia pozytonów

Spektroskopia PALS jest główną metodą badawczą stosowaną w niniejszej pracy. W związku z tym poniżej przedstawiamy dane dotyczące zastosowanego spektrometru czasów życia pozytonów oraz szczegóły samego eksperymentu.

W przypadku użycia izotopu sodu ^{22}Na jako źródła pozytonów, pozyton jest emitowany w wyniku rozpadu izotopu ^{22}Na w ^{22}Ne w stanie wzbudzonym. Po 3 ps wzbudzone jądro ^{22}Ne przechodzi w stan podstawowy, w wyniku czego wysyłany jest kwant promieniowania o energii 1275 keV (rysunek 23a). Tak więc emisję pozytonu i pojawienie się kwantu 1275 keV można traktować jako zdarzenia jednoczesne.



Rys.23. a) Schemat rozpadu promieniotwórczego izotopu ^{22}Na b) Schemat spektrometru czasów życia pozytonów [127].

Moment zarejestrowania kwantu promieniowania o energii 1275 jest wykorzystywany jako sygnał momentu „narodzin” pozytonu. Czas życia pozytonu mierzony jest od tego właśnie momentu aż do sygnału "stop", którym jest zarejestrowanie jednego z dwu kwantów anihilacyjnych o energii 511 keV. Zasadę pomiaru prezentuje rysunek 23b.

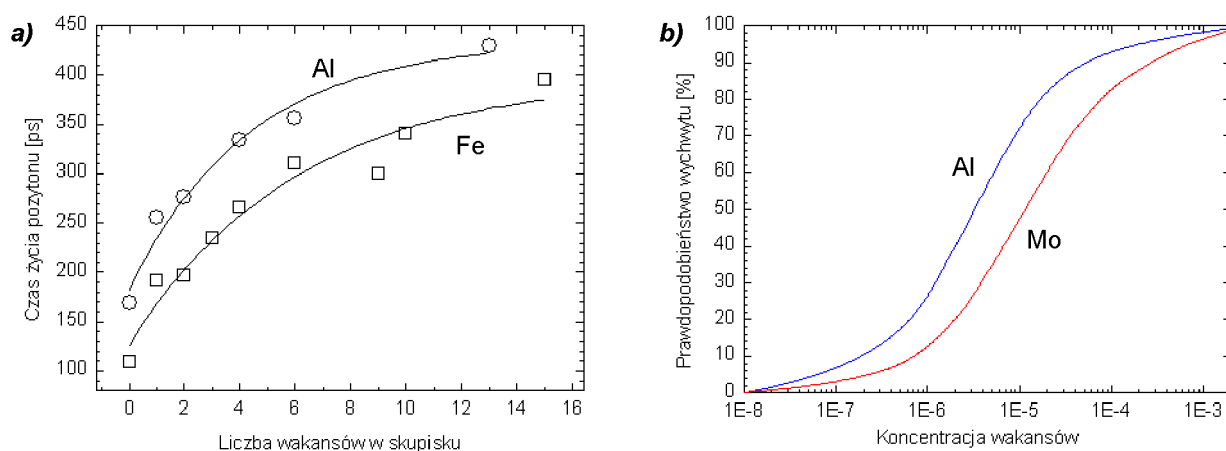
Substancja promieniotwórcza, umieszczona jest pomiędzy cienkimi osłonami zapewniającymi transmisję znacznej części emitowanych pozytonów. Źródło wstawia się między dwie próbki badanego materiału, na tyle cienkie, aby nie ekranować emitowanych fotonów. Taka konfiguracja źródła i próbki (ang. „sandwich”) umieszczana jest pomiędzy dwoma licznikami scyntylicyjnymi. W przypadku zastosowania układu typu „fast-fast” jeden z liczników poprzez dyskryminator dostrojony jest do rejestrowania kwantów „start” (1275 keV), natomiast drugi – kwantów „stop” (511 keV)⁴. Ponadto rolą dyskryminatorów jest dokładne wyznaczenie

⁴ Dla porównania, w spektrometrach typu "fast-slow" selekcja energii jest dokonywana nie dzięki szybkim dyskryminatorom różnicowym, lecz z wykorzystaniem dwóch osobnych linii detekcji.

momentu pojawienia się odpowiedniego sygnału i spowodowanie ładowania (w przypadku sygnału „start”) lub zaprzestanie ładowania (w przypadku sygnału „stop”) kondensatora w konwerterze TAC (Time-Amplitude-Converter). TAC jest układem elektronicznym odpowiedzialnym za przekształcenie przedziału czasu na sygnał o amplitudzie proporcjonalnej do tego przedziału. Linia opóźniająca nadejście sygnału „stop” oraz stała wartość prądu ładującego gwarantują liniowy przebieg ładowania kondensatora. Ponieważ konwerter pracuje w trybie jednokanałowym (na rysunku 23b analizatory jednokanałowe SCA – single-channel analyzer), wartość zmierzonego czasu przesyłana jest do analizatora wielokanałowego (MCA – multi-channel analyzer), gdzie przechowywane jest widmo [122, 127].

2.3 PALS jako metoda wyznaczania struktury defektowej

Jak już wspomniano, nierównomierna gęstość elektronowa w materiale, a w szczególności różnica pomiędzy obszarami niezdefektowanymi a pustkami, jest źródłem mierzalnych różnic w czasie życia pozytonu. W pustkach, gdzie gęstość elektronowa jest niższa ze względu na potencjał odpychający elektrony, czas życia pozytonu wydłuża się [128]. Przykładowo w przypadku czystego aluminium, czas życia pozytonu w wakansie jest dłuższy o prawie 50% w stosunku do czasu życia w litym materiale. Duże znaczenie ma tutaj rozmiar pustki – im większy, tym czas życia dłuższy. Obliczenia teoretyczne przeprowadzone dla wybranych metali [129] wskazują, iż czas życia asymptotycznie zmierza do wartości ok. 0.5 ns wraz ze zwiększającym się promieniem pustki (Rys. 24a). Konkurencja pomiędzy anihilacją pozytonu ze stanu swobodnego i zlokalizowanego w defekcie, prowadzi do ograniczeń metody PALS. Mała ilość defektów powoduje zbyt niski sygnał od anihilacji w defekcie. Z kolei wysoki poziom zdefektowania prowadzi do tzw. nasycenia efektu tj. sytuacji, w której wszystkie implantowane pozytony będą wychwycone przez defekty. Intensywność składowej odnoszącej się do anihilacji przestaje być w takim przypadku miarą ilości defektów. Na rysunku 24b przedstawiono zależność intensywności anihilacji pozytonu w wakansach aluminium i molibdenu w zależności od koncentracji wakansów. Widać, iż czułość metody zawiera się w granicach 10^{-7} – 10^{-4} wakansów na atom.



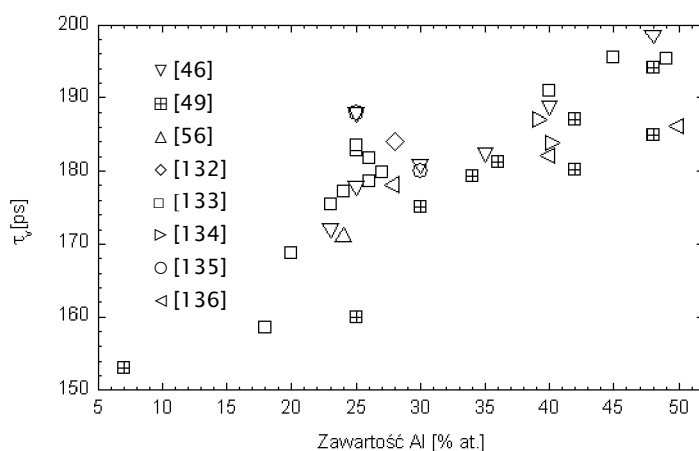
Rys. 24. a) Teoretycznie wyznaczone czasy życia pozytonu w klastrach złożonych z różnej ilości wakansów [129]. (Linie zostały poprowadzone dla zwiększenia czytelności) **b)** Zależność intensywności anihilacji pozytonów w defektach od ich koncentracji w aluminium i molibdenie [130].

W literaturze znaleźć można pozycje, których autorzy próbowali teoretycznie przewidzieć czas życia pozytonu w konkretnych pozycjach w stopach z układu FeAl, o składzie zbliżonym do będącego przedmiotem badań niniejszej pracy. W szczególności interesujące wartości odnoszą się do anihilacji pozytonu w różnego rodzaju defektach punktowych lub układach tego typu defektów. Wybrane dane zostały przedstawione w tabeli 3.

Tab. 3. Teoretycznie wyznaczone czasy życia dla poszczególnych typów defektów.

Struktura	Defekt	Czas życia pozytonu [ps]		
		[46]	[47]	[48]
D0 ₃	Lity materiał	108	112	
	V _{Fe} (B)	185	186	
	V _{Fe} (C)	187	186.4	
	V _{Al} (D)	182	184	
	V _{Fe} -V _{Al} (C-D)	206		
	V _{Fe} -Al _{Fe} (C-B)	188		
	V _{Fe} -Fe _{Al} (C-D)	201		
B2	Lity materiał	110		
	V _{Al}	181		182.2
	V _{Fe}	189		195.3
	V _{Fe} -V _{Al}	205		211.1
	2V _{Fe}			206.7
	TDAl-A	189		189
	TDFe-A	195		201.9
	TDAl-B	181		
	TDFe-B	184		

Większość publikacji dotyczy jednak czasu życia pozytonu w monowakansie, bez określania podsioci, w której się znajduje, co w warunkach eksperymentalnych jest podejściem częstym ze względu na stosunkowo duże trudności interpretacyjne, otrzymanych w analizie numerycznej, czasów. Zbiorcze wyniki doświadczalne przedstawia rysunek 25.



Rys. 25. Eksperymentalnie wyznaczone wartości czasu życia pozytonu τ_v w wakansie, w zależności od zawartości aluminium w stopach z układu Fe-Al.

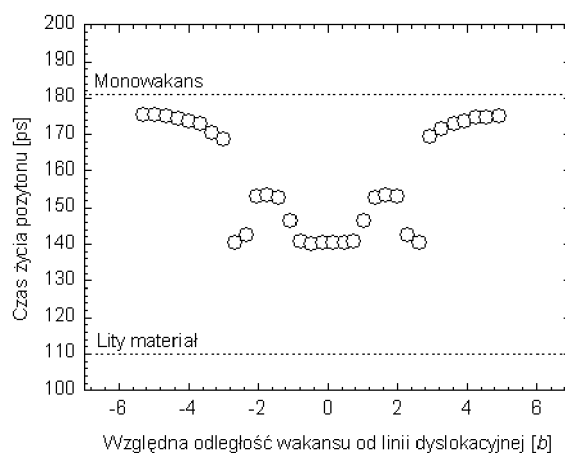
Niebagatelny wpływ na czas życia pozytonu ma także geometria defektu – gęstość elektronowa kulistych pustek (klastery wakansów) znacznie różni się od gęstości elektronowej defektów liniowych takich jak dyslokacje. Te ostatnie, będące defektami znacznie płytszymi, charakteryzują się potencjałem wychwytu niższym niż w przypadku wakansów i ich skupisk. Dlatego często czas życia pozytonu w dyslokacji praktycznie nie różni się od czasu życia w li-tym materiale. W tabeli 4 porównano czasy życia pozytonu w wakansie i dyslokacji dla wybranych pierwiastków.

Tab. 4. Porównanie czasów życia pozytonu w wakansie i dyslokacji krawędziowej w aluminium i żelazie. (Wartości w nawiasach oznaczają czasy życia pozytonu wyznaczone eksperymentalnie) [131, 138]

	czas życia [ps]	
	Al	Fe
Pozyton swobodny	173 (166)	110 (106,110)
Wakans	252 (253)	181 (175)
Dyslokacja krawędziowa	174	117
Próg na linii dyslokacji krawędziowej	224	117
Wakans na linii dyslokacji krawędziowej	225 (230)	140 (150)

Obliczenia teoretyczne przeprowadzone za pomocą modelu zaproponowanego w pracy [137] potwierdzają niską efektywność wychwytu pozytonu przez dyslokację. W przypadku czystego aluminium potencjał wychwytu oszacowano na poziomie 0.15 eV (dla porównania energia wychwytu przez wakans w aluminium wynosi 2 eV). Czyni to metodę PALS selektywnie czułą na defekty punktowe. Niemniej jednak detekcja linii dyslokacyjnych jest możliwa pośrednio, dzięki związanym z nią defektom typu pustka (np. wakanse czy skupiska wakansów zlokalizowane wokół linii dyslokacyjnej albo progi na liniach dyslokacyjnych powstałych

na przecięciach linii dyslokacyjnych). W tego typu defektach czas życia pozytonów różni się od czasu życia w wakansie niezwiązanym z dyslokacją (Tab. 4). Zależność czasu życia pozytonu w wakansie związanym z dyslokacją w czystym α -Fe od odległości tego wakansu od dyslokacji została przedstawiona na rysunku 26.

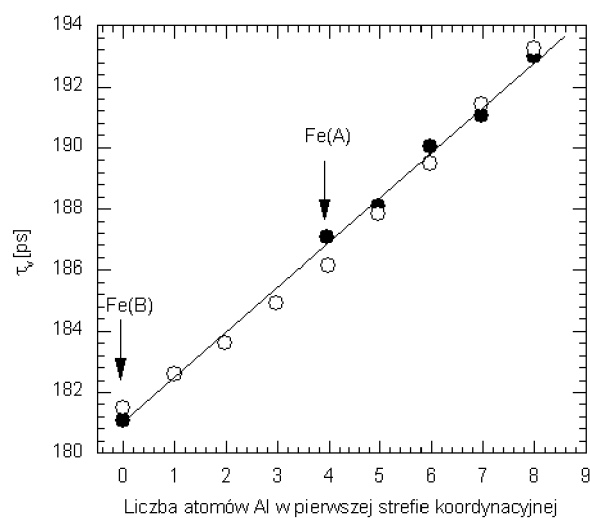


Rys. 26. Zależność czasu życia pozytonu w wakansie od jego odległości od dyslokacji w α -Fe [131]. Odległość wyrażona jest w jednostkach wektora Burgersa. Wartość dodatnia oznacza kierunek $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$.

W przypadku granic ziaren, w wyniku różnic w orientacji krystalograficznych sąsiadujących ziaren, gęstość elektronowa w ich obszarze jest obniżona. Zatem granice ziaren to potencjalne miejsca wychwytu pozytonu. Okazuje się jednak, iż aby efektywność wychwytu przez granice ziaren była znacząca, promień ziarna musiałby być rzędu średniej drogi dyfuzji pozytonu ($L_+ = \sqrt{D_+ \tau_f}$ czyli rzędu $1 \mu\text{m}$). Jednak nawet wtedy prędkość wychwytu przez granice ziaren jest o trzy rzędy mniejsza niż w przypadku wakansów [139]. Dodatkowo tak duże rozdrobnienie ziaren jest rzadko spotykane, dlatego anihilacja w przestrzeni międzyziarnej zazwyczaj nie jest obserwowana.

Gęstość elektronowa, jak już wspomniano, jest głównym czynnikiem wpływającym na czas życia pozytonu, zatem każde jej zaburzenie ma odzwierciedlenie w zarejestrowanym widmie czasowym. Jednym ze źródeł takich zaburzeń są atomy domieszek, które posiadając odmienną konfigurację elektronową w stosunku do osnowy, mogą zmienić lokalną gęstość elektronów w wakansie otoczonym pewną liczbą atomów domieszki. W związku z powyższym, czas życia pozytonu pośrednio zależy od otoczenia chemicznego miejsca, w którym został zlokalizowany. Np. obliczenia teoretyczne, przeprowadzone w pracy [125], wskazują na

w przybliżeniu liniową zależność czasu życia pozytonu od ilości atomów aluminium w pierwszej strefie koordynacyjnej wakansu w stopach z układu Fe-Al.



Rys. 27. Czas życia pozytonu w funkcji ilości atomów aluminium w pierwszej strefie koordynacyjnej wakansu.

3 Część metodologiczna

3.1 Analiza widma

3.1.1 Podstawy teoretyczne

Teoretyczne widmo czasów życia pozytonów w najprostszym przypadku składa się z sumy składowych odpowiadających różnym procesom anihilacyjnym. Mogą to być procesy anihilacji w badanej próbce, tj. w różnych typach defektów czy w *bulku*. Ponadto pozyton może anihilować w samym źródle – tj. w substancji radioaktywnej lub osłonie źródła, a także w przestrzeni pomiędzy próbką a elementem źródła pozytonów. W każdym z tych przypadków proces jest opisywany za pomocą składowej C – najczęściej o charakterze wykładniczym:

$$C(t) = \frac{I}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (22)$$

gdzie: I – to intensywność składowej anihilacyjnej a τ – średni czas życia pozytonu w procesie odpowiadającym tej składowej.

Sumaryczne widmo S , dla k typów procesów anihilacyjnych, ma zatem postać:

$$S(t) = \sum_{i=1}^k \frac{I_i}{\tau_i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right), \quad (23)$$

Rzeczywiste widmo zaburzone jest dodatkowo przez rozdzielczość spektrometru. W obliczeniach numerycznych zaburzenie to odwzorowywane jest poprzez tzw. *funkcję zdolności rozdzielczej* $R(t)$. Zatem wynikowe widmo czasowe jest splotem funkcji teoretycznej $S(t)$ (równanie 23) z funkcją $R(t)$:

$$T(t) = S(t) \otimes R(t), \quad (24)$$

Funkcję $R(t)$ przybliża się zwykle przez sumę 1-3 funkcji Gaussa

$$R(t) = \sum_i G(w_i, \text{FWHM}_i, \Delta_i; t) \quad (25)$$

gdzie w_i , $FWHM_i$ oraz Δ_i to odpowiednio - względny wkład i -tego gaussiana, jego pełna szerokość w połowie wysokości oraz położenie na skali czasu [140, 141]. Ponieważ wypadkowa szerokość połówkowa FWHM funkcji $R(t)$ waha się dla różnych aparatów w granicach od 150 do 320 ps co jest porównywalne z czasem życia pozytonu, funkcja $T(t)$ w znacznym stopniu różni się od teoretycznego kształtu $S(t)$.

Splot składowej C (22) z funkcją Gaussa G można wyrazić przy pomocy wzoru:

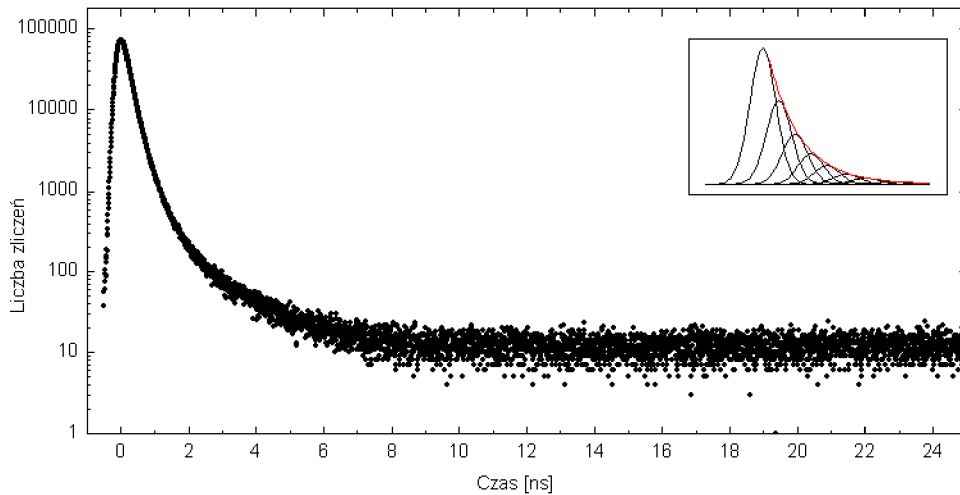
$$F(I, \tau, t_k) = \frac{I}{2} \left[Y(\tau, t_k) - Y(\tau, t_{k+1}) - \Phi\left(\frac{t_{k+1}}{s}\right) + \Phi\left(\frac{t_k}{s}\right) \right], \quad (26)$$

gdzie:

$$Y(\tau, t) = \exp\left(\frac{s^2}{4\tau^2}\right) \Phi\left(\frac{s}{2\tau} - \frac{t}{s}\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (27)$$

$$s = \frac{FWHM}{2\sqrt{\ln 2}}, \quad \Phi(x) = 1 - \text{erf}(x). \quad (28, 29)$$

W obliczeniach uwzględniono dodatkowo skończoną szerokość kanału czasowego widma. t_k oznacza średni czas odpowiadający k -temu kanałowi widma. Przykładowe widmo czasów życia pozytonów wraz ze schematycznym splotem widma teoretycznego z funkcją zdolności rozdzielczej zaprezentowano na rysunku 28.



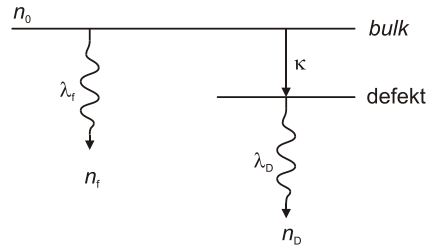
Rys.28. Przykładowe widmo czasów życia pozytonów. W górnym prawym rogu wykreślono schematycznie splot widma z funkcją zdolności rozdzielczej.

3.1.2 Metody analizy widm czasowych

Zasadniczo praktykowane są dwa podejścia do problemu analizy widm czasów życia. Programy komputerowe takie jak MELT [127, 142] czy CONTIN [127, 143, 144] dokonują dekonwolucji krzywej doświadczalnej na zbiór krzywych wykładniczych – czego wynikiem jest pewien ciągły rozkład czasów życia. Inną metodą analizy widma jest dopasowywanie do krzywej doświadczalnej założonego modelu teoretycznego widma. Drugie podejście jest z powodzeniem stosowane w takich programach komputerowych jak LT [127, 141, 145] czy POSITRONFIT [146]. W obecnej pracy posłużono się taką właśnie metodą analizy widm. W tym celu zaprojektowano nową autorską wersję programu LT (LT 10) [147, 148]. Szczegóły dotyczące tego zagadnienia zostaną omówione w rozdziale 3.2.

3.1.3 Prosty model wychwytu pozytonów do defektów

Najprostszym modelem opisującym anihilację w materiale zdefektowanym jest tzw. prosty model dwustanowy (Simple Trapping Model) [114, 150, 151]. W modelu tym zakłada się, że materiał zawiera tylko jeden typ defektów wychwytyjących dyfundujące pozytony z prędkością κ oraz, że pozyton uwięziony w defekcie nie może się już z niego wydostać. W tym przypadku, pozyton anihiluje na dwa sposoby: ze stanu wolnego z szybkością $\lambda_f = \tau_f^{-1}$ oraz ze stanu zlokalizowanego w defekcie z szybkością $\lambda_D = \lambda_D^{-1}$ (Rys. 29).



Rys.29. Schemat anihilacji pozytonu wg modelu dwustanowego. Istnieją dwie możliwości anihilacji pozytonu: 1) ze stanu wolnego z szybkością λ_f oraz 2) po zlokalizowaniu w defekcie z szybkością λ_D . (κ to szybkość wychwytu pozytonu do defektu, n_0 – liczba zaimplantowanych pozytonów, n_f – liczba pozytonów swobodnych (niezlokalizowanych) w chwili t , n_D – liczba pozytonów zlokalizowanych w defektach w chwili t).

Jeśli n_0 jest liczbą zaimplantowanych pozytonów⁵ w chwili $t = 0$, wówczas liczbę pozytonów anihilujących ze stanu wolnego (pozytony zdelokalizowane) - $n_f(t)$ oraz liczbę pozytonów anihilujących w defektach - $n_D(t)$ (pozytony zlokalizowane) w chwili t można wyznaczyć za pomocą układu równań różniczkowych:

$$\frac{dn_f}{dt} = -(\lambda_f + \kappa)n_f \quad (30)$$

$$\frac{dn_D}{dt} = \kappa n_f - \lambda_D n_D \quad (31)$$

z warunkami początkowymi: $n_f(0) = n_0$ i $n_D(0) = 0$. Rozwiązanie powyższego układu

$$n_f = n_0 \exp(-\lambda t), \quad (32)$$

$$n_D = \frac{n_0 \kappa}{\lambda - \lambda_D} [\exp(-\lambda_D t) - \exp(-\lambda t)], \quad (33)$$

$$\text{gdzie } \lambda = \lambda_f + \kappa, \quad (34)$$

proceedzi do następującej postaci widma czasowego:

$$S^{\text{STM}}(t) = \frac{\lambda_f n_f + \lambda_D n_D}{n_0}. \quad (35)$$

Pierwsza składowa w równaniu 35, która opisuje ubywanie pozytonów w litym materiale, jest reprezentowana przez funkcję eksponentialną o współczynniku zaniku λ a druga składowa, odnosząca się do zmian ilości pozytonów w defektach, wyraża się przez funkcję rosnącą od zera do pewnego maksimum a następnie zanikającą (różnica eksponent o współczynnikach λ i λ_D).

Wyrażenie 35 można przekształcić do postaci „klasycznej” (wyrażenie 23) tj. do sumy dwu eksponent o współczynnikach zaniku λ i λ_D :

$$S^{\text{STM}}(t) = I \lambda \exp(-\lambda t) + I_D \lambda_D \exp(-\lambda_D t). \quad (36)$$

⁵ n_0 oznacza liczbę pozytonów w sensie stochastycznym. W rzeczywistości w przypadku źródeł konwencjonalnych w materiale znajduje się co najwyżej jeden pozyton.

gdzie

$$I_D = \frac{\kappa}{\lambda - \lambda_D} \quad \text{oraz} \quad I = 1 - I_D. \quad (37, 38)$$

Chociaż wzory 35 i 36 są formalnie równoważne, tym niemniej pierwszy z nich lepiej odzwierciedla sens fizyczny zachodzących zjawisk.

Podczas analizy widm doświadczalnych za pomocą modelu STM, jako swobodne parametry modelu można wybrać alternatywnie wielkości I_D, λ, λ_D lub $\kappa, \lambda_f, \lambda_D$. Wybór pierwszego zestawu parametrów jest dokonywany w powszechnie znanym programie komputerowym POSITRONFIT [146], natomiast w programie LT9 [141] i autorskim programie LT10 używa się drugiego zestawu parametrów swobodnych. Należy zaznaczyć, że w przypadku analizy pojedynczego widma wybór pierwszego zestawu parametrów czy drugiego jest równoważny, tym niemniej wybór drugiego z nich ma tę zaletę, że parametry posiadają bezpośrednią interpretację fizyczną: parametr κ prosto wiąże się z koncentracją defektów (wzór 21) a parametry λ_f i λ_D to odwrotności czasów życia pozytonu w litym materiale i defekcie. Natomiast znaczną korzyść z drugiego podejścia uzyskuje się podczas jednoczesnej analizy serii widm czasowych zmierzonych dla tego samego materiału o różnym stopniu zdefektowania. W takim bowiem przypadku, wybór drugiego zestawu, pozwala zredukować liczbę parametrów swobodnych modelu. Zysk dotyczy parametru λ_f , którego wartość często jest wspólna dla wszystkich widm w serii. W tym wypadku liczba parametrów swobodnych zmniejsza się o wartość $N - 1$, gdzie N oznacza ilość widm w analizowanej serii. Podobny zabieg nie jest możliwy w pierwszym podejściu ze względu na uwikłaną wartość parametru λ .

Model wychwytu może być w prosty sposób rozszerzony na przypadek, uwzględniający anihilację w dwu (lub więcej) typach defektów, scharakteryzowanych przez dwie różne szybkości wychwytu κ_{D1} i κ_{D2} (κ_{DN}) oraz dwa czasy życia pozytonu w defektach τ_{D1} i τ_{D2} (τ_{DN}) [149] (trójstanowy model wychwytu). Obydwa modele, tj. dwu- oraz trójstanowy zostały zaimplementowane w programie LT9 oraz w programie LT10.

3.2 Autorski program do analizy widm czasów życia

Jak już wspomniano w jednym z poprzednich rozdziałów, programy z serii LT bazują na dopasowywaniu do widma eksperymentalnego krzywej, opisanej za pomocą wybranego modelu teoretycznego. Jedną z największych zalet najnowszej autorskiej wersji – LT10, podobnie jak jego poprzednich wersji, jest jednoczesna analiza wielu widm co niesie ze sobą możliwość nałożenia różnego rodzaju więzów na parametry modelowe, przy czym ilość typów więzów została rozszerzona w stosunku do wersji poprzednich. Także organizacja analizy wielu widm została zmodyfikowana tak, aby istniała możliwość zaangażowania większej liczby modeli teoretycznych w danym procesie obliczeniowym. Nowy interfejs użytkownika został zaprojektowany w sposób gwarantujący łatwe utrzymanie kontroli nad całością aktualnie rozpatrywanego zagadnienia.

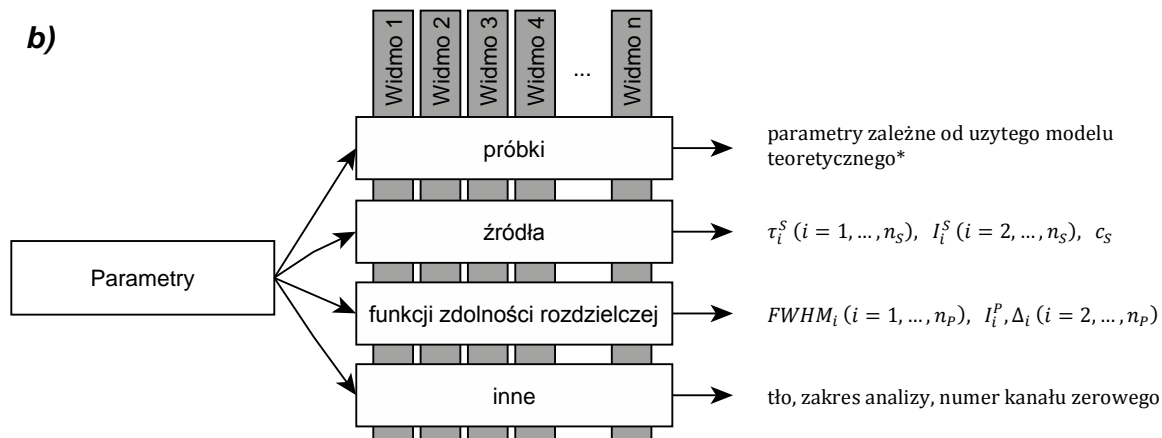
3.2.1 Organizacja programu

Analiza widm czasów życia w programie LT10 odbywa się w projektach. Każdy projekt jest hermetycznym kontenerem dokumentów, którym przyporządkowane są widma eksperymentalne oraz określone modele teoretyczne (Rys. 30a). Program umożliwia jednoczesną pracę na wielu projektach, w szczególności uruchomienie wielu procesów obliczeniowych. Liczba dokumentów w projekcie jest ograniczona jedynie przez system operacyjny/wydajność komputera, na którym uruchomiony zostanie program. To samo dotyczy liczby otwartych projektów, jak również liczby wątków obliczeniowych (jednemu projektowi odpowiada jeden wątek obliczeniowy).

Dodatkowo zbiór parametrów w ramach dokumentu został podzielony na grupy logiczne, tj.: parametry odpowiadające anihilacji pozytonu w próbce, parametry odpowiadające anihilacji w źródle, parametry funkcji zdolności rozdzielczej i parametry sterujące (Rys. 30b).

a)

Projekt		
Dokument 1	Dokument 2	Dokument M
Model teoretyczny 1 (zestaw parametrów 1)	Model teoretyczny 2 (zestaw parametrów 2)	Model teoretyczny M (zestaw parametrów M)
Widmo ₁₁	Widmo ₂₁	Widmo _{M1}
Widmo ₁₂	Widmo ₂₂	Widmo _{M2}
Widmo ₁₃	Widmo ₂₃	Widmo _{M3}
...
Widmo _{1m}	Widmo _{2n}	Widmo _{Mo}



Rys.30. a) Schemat organizacyjny programu LT10. Widma pogrupowane są w dokumentach z przyporządkowanymi modelami teoretycznymi, te z kolei – w projekcie. **b)** Podział parametrów na odpowiednie grupy logiczne.

*np. dla modelu multi-eksponencjalnego to τ_i ($i = 1, \dots, n$), I_n ($i = 2, \dots, n$). $\tau_i^{(S)}$ oraz $I_i^{(S)}$ oznaczają czasy życia pozytonu w poszczególnych procesach anihilacji w próbce lub źródle (indeks S) oraz odpowiednio intensywności tych procesów, c_S oznacza wkład sygnału pochodzącego od procesów anihilacyjnych zachodzących w źródle, $FWHM_i$, Δ_i , I_i – pełną szerokość w połowie wysokości, przesunięcie oraz intensywność i -tego gaussianu w funkcji zdolności rozdzielczej.

3.2.2 Więzy

W programie zaprojektowano trzy rodzaje więzów. Możliwość nakładania więzów wynika z faktu, iż każdy parametr ma przyporządkowany status, określający czy dany parametr posiada wartość ustaloną czy zmienną oraz zasięg jej obowiązywania w serii widm. Statusy jakie parametr może przyjąć zostały zaprezentowane w tabeli 5. Statusy typu *fixed* umożliwiają wykorzystanie wiedzy o danym parametrze gwarantując jego stałą wartość w trakcie

procesu obliczeniowego, np. parametr oznaczający czas życia pozytonu w osłonie źródła, jeśli znany, może zostać opatrzony statusem typu *fixed*.

Tab. 5. Możliwe statusy, jakie parametr może przyjąć. *v* oznacza wartość zmienną, *c* – stałą w procesie obliczeniowym.

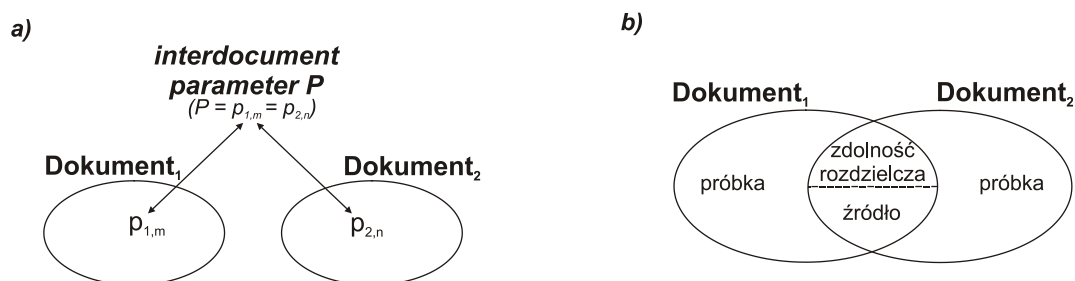
status		<i>local free</i>	<i>local fixed</i>	<i>common free</i>	<i>common fixed</i>	<i>partially common free</i>	<i>partially common fixed</i>
wartość parametru	widmo ₁	v ₁	c ₁			v _{1,2}	c _{1,2}
	widmo ₂	v ₂	c ₂				
	widmo ₃	v ₃	c ₃				
	widmo ₄	v ₄	c ₄	v	c	v _{3,4}	c _{3,4}
	widmo ₅	v ₅	c ₅			v ₅	c ₅
	...						
	widmo _n	v _n	c _n			v _{m...n}	c _{m...n}

Jeśli wszystkie analizowane widma pobrane były z wykorzystaniem tego samego źródła, będzie to status *common fixed*. Z kolei, jeśli czas ten nie jest znany, i ma być wyznaczony w trakcie kalibracji parametrów aparaturowych z udziałem wielu widm, wybranym statusem będzie *common free*. Wszystkie parametry, których wartości mogą zmieniać się w zależności od zmierzonego widma, powinny posiadać status typu *local*, przy czym wybór pomiędzy *fixed* czy *free* znów zależy od tego czy wartość ta jest znana czy też ma zostać wyznaczona. Program umożliwia stosowanie dowolnej kombinacji statusów w ramach jednego parametru za pomocą tzw. pseudo statusu *partially common*. Wówczas część widm może posiadać wspólną i nieustaloną wartość określonego parametru, podczas gdy pozostałe widma mogą zachować indywidualną wartość tego samego parametru (tabela 5).

Inne rodzaje więzów mogą być zastosowane w przypadku analizy serii widm za pomocą kilku różnych modeli teoretycznych. Widma pogrupowane są wówczas w oddzielnych dokumentach z przyporządkowanymi modelami teoretycznymi zaś gwarancja wspólnej wartości dla wybranych parametrów z różnych modeli jest realizowana przez tzw. parametr między-modelowy (*interdocument parameter* – Rys. 31a). Przykładowym zastosowaniem tego rodzaju więzów jest sytuacja, gdy analizowane są widma próbek zawierających defekty tego samego rodzaju, jednak o znacznie różniącej się koncentracji. Widma tych próbek, w których poziom zdefektowania jest wystarczająco niski by możliwe było wyodrębnienie czasu życia w obszarze niezdefektowanym, mogą być analizowane przy pomocy modelu wychwytu, podczas gdy pozostałe, zawierające tak znaczną liczbę defektów że pozyton anihiluje jedynie w

defektach, mogą być jednocześnie analizowane zwykłym modelem multi-eksponeńcjalnym. Ponieważ typ defektów w obu zbiorach próbek jest ten sam, czas życia pozytonu w danym rodzaju defektu powinien być jednakowy. Można to zagwarantować poprzez, wspomniane wyżej, wiązanie parametrów typu *interdocument parameter* z różnych dokumentów. Reguła *free/fixed* obowiązuje również i w tym przypadku.

Ostatni rodzaj więzów dotyczy całych grup parametrów i jest realizowany przy pomocy tzw. grup wiązanych (*shared group* – Rys. 31b). Ponieważ parametry są logicznie pogrupowane na parametry próbki (parametry zależne od modelu teoretycznego, dotyczące anihilacji pozytonu w próbce), parametry źródła (anihilacja pozytonu w źródle i jego osłonie) i parametry funkcji zdolności rozdzielczej, grupy wiązane umożliwiają ich współdzielenie przez kilka różnych dokumentów ramach jednego projektu. Przykładowo jeśli widma, o których mowa była przy okazji poprzedniego typu wiązań, były zmierzone z użyciem tego samego źródła, mogą być analizowane za pomocą różnych modeli teoretycznych lecz ze wspólnym zestawem parametrów źródła. Wszystkie zasady przyporządkowywania statusów parametrom obowiązujące w regularnej grupie działają także i w grupie wiązanej.



Rys.31. a) Schemat wiązania parametrów z dwu różnych dokumentów za pomocą parametru międzymodelowego (*interdocument parameter*). Parametr taki gwarantuje równą wartość parametrów zdefiniowanych w różnych dokumentach, na przykładzie – poprzez parametr-łącznik P. b) Schemat współdzielenia przez dwa dokumenty grupy parametrów dotyczących anihilacji w źródle i grupy parametrów funkcji zdolności rozdzielczej (*shared group*)

3.2.3 Analiza widma metodą najmniejszych kwadratów

Dopasowanie modelu teoretycznego do danych doświadczalnych polega na minimalizacji funkcji χ^2 , wyrażającej odstępstwo tego modelu od wartości zmierzonych:

$$\chi^2 = \sum_{k=1}^N \left[\frac{F(t_k | \mathbf{a}) - E_k}{\sigma_k} \right]^2, \quad (39)$$

gdzie F – wartość teoretyczna w punkcie t_k widma czasowego dla wektora parametrów wolnych $\mathbf{a} = (a_1, a_2, \dots, a_m)$, k – numer kanału, E_k – liczba zliczeń w k -tym kanale eksperymentalnego widma czasowego, σ_k – odchylenie standardowe w k -tym kanale równe $\sqrt{E_k}$ [152]. Znalezienie minimum powyższej funkcji równoznaczne jest zatem z rozwiązaniem układu równań:

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial a_i} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (40)$$

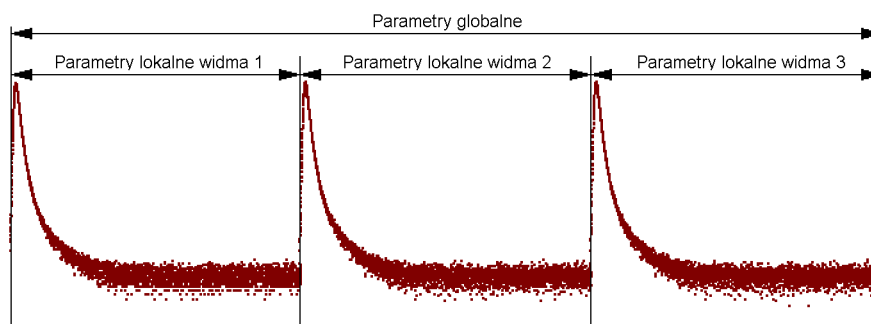
i jest realizowane z wykorzystaniem procedury numerycznej MINSQ (*Minimum of Sum of Squares of Functions*) [153] wymagającej podania wartości startowych wektora parametrów \mathbf{a} . Ponieważ przestrzeń rozwiązań równania 40 posiada wiele minimów lokalnych, rozwiązanie ostateczne silnie zależy od startowej postaci wektora \mathbf{a} i dlatego ważne jest aby wartości startowe były możliwie najbliższe wartościom rzeczywistym. Często bowiem globalne minimum funkcji 39 nie odpowiada rzeczywistym wartościom parametrów, mimo najlepszej jakości dopasowania. Końcowa ocena dopasowania powinna opierać się zarówno na wartości χ^2 (w przypadku idealnego dopasowania równej jedności) jak i ocenie sensowności wartości parametrów od strony fizycznej.

Zbiór parametrów dopasowywanych w procesie minimalizacyjnym jest podzielony na dwie części:

- zbiór parametrów globalnych, obejmujących co najmniej dwa widma (parametry o statusach *common free*, *partially common free* oraz parametry międzysmodelowe – *interdocument parameters*),
- zbiór parametrów lokalnych, odnoszących się do pojedynczych widm (parametry o statusie *local free*).

W związku z powyższym procedura minimalizacyjna MINSQ uruchamiana jest w dwóch wersjach: globalnej i lokalnej, przy czym wersja lokalna, ze względu na inny zestaw paramet-

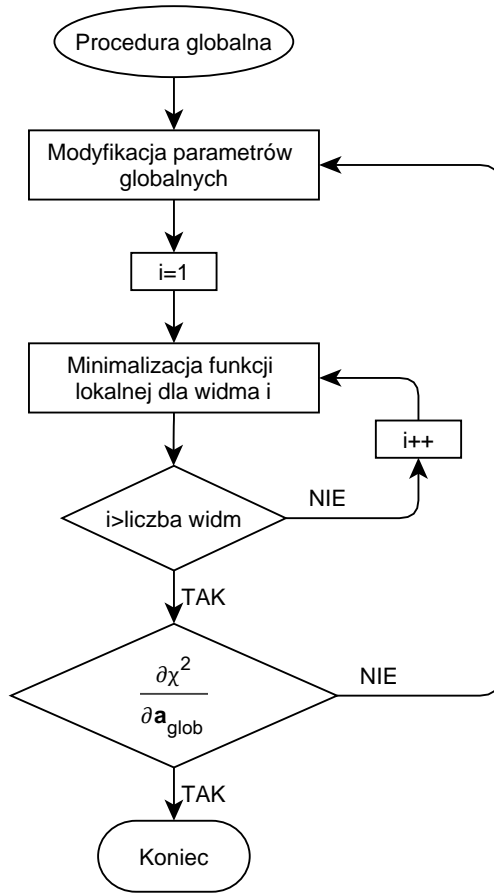
trów w poszczególnych widmach serii, jest uruchamiana indywidualnie dla każdego z nich. Dodatkowo każda zmiana wartości parametrów globalnych w globalnej procedurze minimalizacyjnej pociąga za sobą konieczność kolejnego uruchomienia procedur lokalnych. Jeśli zatem zadaniem procedury lokalnej jest dopasowanie pojedynczego widma, zadaniem procedury globalnej jest dopasowanie funkcji będącej złożeniem wszystkich analizowanych widm (Rys. 32). Globalne dopasowywanie uzyskuje się poprzez wielokrotną modyfikację parametrów globalnych i zlecenie modyfikacji parametrów lokalnych odpowiednim procedurom lokalnym.



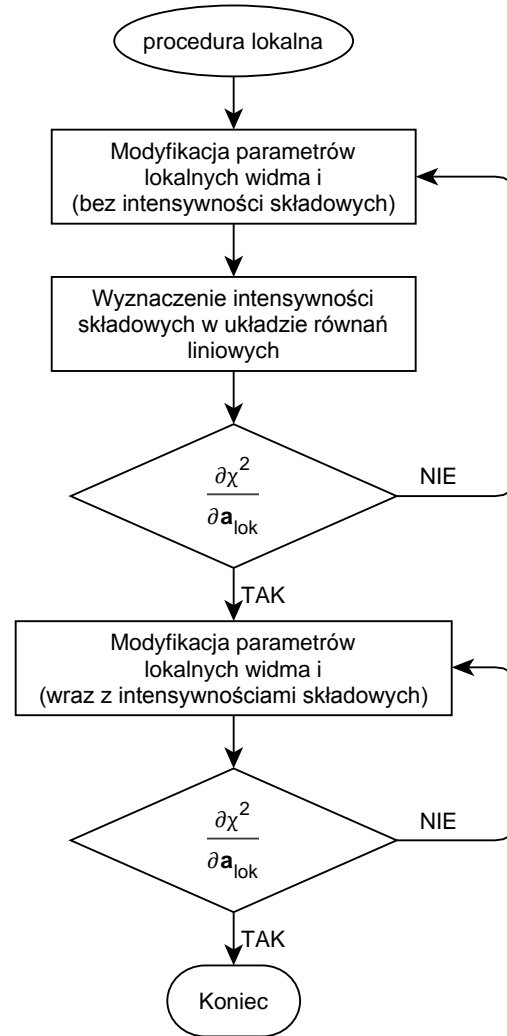
Rys.32. Złożenie widm oraz zasięg działania parametrów globalnych i parametrów lokalnych.

Ze strony programistycznej, procedura globalna od procedury lokalnej różni się, poza oczywiście zbiorem parametrów wejściowych, funkcją celu, której zadaniem jest zwrócenie tablicy z wartościami funkcji 39 dla zadanego zestawu parametrów wejściowych. Dla procedury lokalnej funkcją celu jest funkcja obliczająca ową tablicę dla pojedynczego widma, natomiast dla procedury globalnej – funkcja uruchamiająca procedury lokalne dla wszystkich analizowanych widm. Schemat procesu obliczeniowego został przedstawiony na rysunku 33. W przeciwieństwie do procedury globalnej (rys. 33a), lokalna procedura minimalizacyjna (rys. 33b) jest procedurą dwustopniową. W pierwszej fazie, do procedury numerycznej MINSQ wchodzi jedynie parametry nie będące intensywnościami poszczególnych składowych. Te obliczane są w osobnej procedurze numerycznej na podstawie wyznaczonych czasów życia i intensywności ustalonych przez użytkownika. Takie postępowanie eliminuje konieczność podawania wartości startowych dla parametrów typu intensywność składowej o statusie *local free*.

a)



b)



Rys.33. Schemat procesu obliczeniowego z podziałem na procedurę globalną i procedurę lokalną. **a)** Schemat globalnej procedury minimalizacyjnej. Blok „Minimalizacja funkcji lokalnej dla widma i” jest realizowany przez procedurę lokalną przedstawioną na rysunku 33b. **b)** Schemat lokalnej procedury minimalizacyjnej. Dla uproszczenia zapisu zbiór parametrów zastąpiono wektorem \mathbf{a} w rozumieniu takim jak w równaniu 40.

Widmo czasowe F jest sumą składowych wykładniczych związanych z anihilacją w próbce F_s , źródle F_{sr} i z tłem efektu B :

$$F = F_s + F_{sr} + B \quad (41)$$

wówczas:

$$F_s = p_s \sum_i^{M_s} x_{s,i} C_{s,i} + S_s \sum_i^{M_s^*} x_{s,i}^* C_{s,i} \quad F_{sr} = p_{sr} \sum_i^{M_{sr}} x_{sr,i} C_{sr,i} + S_{sr} \sum_i^{M_{sr}^*} x_{sr,i}^* C_{sr,i} \quad (42,43)$$

gdzie $p_{s/sr} + \sum x_{s/sr,i}^* = 1$, $x_{s/sr,i}^*$ – ustalona intensywność i -tej składowej C_i w próbce/źródle, $S_{s/sr} = \sum x_{s/sr,i}$ – całkowite pole pod próbką/źródłem, $M_{s/sr}$ – liczba składowych o intensywnościach wolnych (*local free*), $M_{s/sr}^*$ – liczba składowych o intensywnościach ustalonych bądź wyznaczanych w procedurze globalnej. Ponieważ obydwa równania są sobie analogiczne, można w przypadku nieustalonego wkładu źródła, dla przejrzystości pominąć indeksy s/sr . Dodatkowo ponieważ $S = \sum x_i$ oraz korzystając z uproszczenia $u = \sum x_i^* C_i$ powyższe równania upraszczają się do:

$$F = \sum_{i=1}^M (pC_i + u)x_i \quad (44)$$

W przypadku ustalonego stosunku α pola pod składowymi źródła do pola pod składowymi próbki $S_{sr} = \alpha S_s$, zaś równanie 43 ulega modyfikacji:

$$F_{sr} = p_{sr} \sum_{i=1}^{M_{sr}} x_{sr,i} C_{sr,i} + \alpha S_s \sum_{i=1}^{M_{sr}^*} x_{sr,i}^* C_{sr,i} \quad (45)$$

i dalej stosując uproszczenie 44:

$$F_{sr} = \sum_{i=1}^{M_{sr}} p_{sr} C_{sr,i} x_{sr,i} + \alpha S_s u_{sr}. \quad (46)$$

Wykorzystując równość:

$$x_{sr,1} + \dots + x_{sr,M_{sr}} = \alpha S_{sr}, \quad (47)$$

z równania 46, można wyeliminować jedną z intensywności, np. $x_{sr,M_{sr}}$:

$$F_{sr} = \sum_{i=1}^{M_{sr}-1} p_{sr} (C_{sr,i} - C_{sr,M_{sr}}) x_{sr,i} + p_{sr} \alpha S_s C_{sr,M_{sr}} + \alpha S_s u_{sr}. \quad (48)$$

Stosując odpowiednie pogrupowanie wyrazów, równania 44 oraz 48 można przedstawić za pomocą uogólnionego równania postaci widma 41:

$$F = \sum_i a_{s,i} x_{s,i} + \sum_i a_{sr,i} x_{sr,i} + B \quad (49)$$

przy czym w przypadku nieustalonego wkładu źródła współczynniki $a_{s,i}$ oraz $a_{sr,i}$ mają postać:

$$a_{s,i} = p_s C_{s,i} + u_s \quad i \in \langle 1, M_s \rangle \quad (50)$$

$$a_{sr,i} = p_{sr} C_{sr,i} + u_{sr} \quad i \in \langle 1, M_{sr} \rangle \quad (51)$$

w przeciwnym zaś przypadku:

$$a_{s,i} = p_s C_{s,i} + u_s + p_{sr} \alpha C_{sr,M_{sr}} + u_s \alpha \quad i \in \langle 1, M_s \rangle \quad (52)$$

$$a_{sr,i} = p_{sr} (C_{sr,i} - C_{sr,M_{sr}}) \quad i \in \langle 1, M_{sr} - 1 \rangle \quad (53)$$

Dokonując dalszego uogólnienia równania 49 otrzymujemy postać:

$$F = \sum_{i=1}^M b_i y_i + b_{M+1} y_{M+1} \quad (54)$$

gdzie współczynniki b_i i intensywności y_i reprezentują odpowiednie współczynniki i intensywności próbki i źródła, $b_{M+1} = 1$ oraz $y_{M+1} = B$. Pamiętając, że:

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial \mathbf{y}} = 0 \quad (55)$$

otrzymujemy układ $M + 1$ równań:

$$\sum_k^N \frac{F(t_k | \mathbf{y}) - E_k}{\sigma_k^2} \frac{\partial F}{\partial y_i} = 0 \quad (56)$$

gdzie N oznacza liczbę kanałów. Ponieważ z równania 54 widać, iż $\frac{\partial F}{\partial y_i} = b_i$, podstawiając pod $F(t_k|\mathbf{y})$ wartość F z równania 54 oraz stosując odpowiednie przekształcenia otrzymujemy:

$$\sum_i^M \sum_k^N \frac{b_i b_j}{\sigma_k^2} y_i = \sum_k^N \frac{E_k}{\sigma_k^2} b_j \quad j \in \langle 1, M+1 \rangle \quad (57)$$

zaś w zapisie macierzowym:

$$\begin{bmatrix} A_{1,1} & \dots & A_{i,1} & \dots & A_{M+1,1} \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \\ A_{1,j} & \ddots & A_{i,j} & \ddots & A_{M+1,j} \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \\ A_{1,M+1} & \dots & A_{i,M+1} & \dots & A_{M+1,M+1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_j \\ \vdots \\ y_{M+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} B_1 \\ \vdots \\ B_j \\ \vdots \\ B_{M+1} \end{bmatrix} \quad (58)$$

gdzie:

$$A_{i,j} = \sum_k^N \frac{b_i b_j}{\sigma_k^2} \quad B_j = \sum_k^N \frac{E_k}{\sigma_k^2} b_j \quad i, j \in \langle 1, M+1 \rangle \quad (59)$$

zaś w przypadku tła ustalonego bądź wyznaczanego w procedurze globalnej (status *local fixed/common fixed/common free*):

$$A_{i,j} = \sum_k^N \frac{b_i b_j}{\sigma_k^2} \quad B_j = \sum_k^N \frac{E_k - B}{\sigma_k^2} b_j \quad i, j \in \langle 1, M \rangle \quad (60)$$

3.2.4 Zastosowanie programu

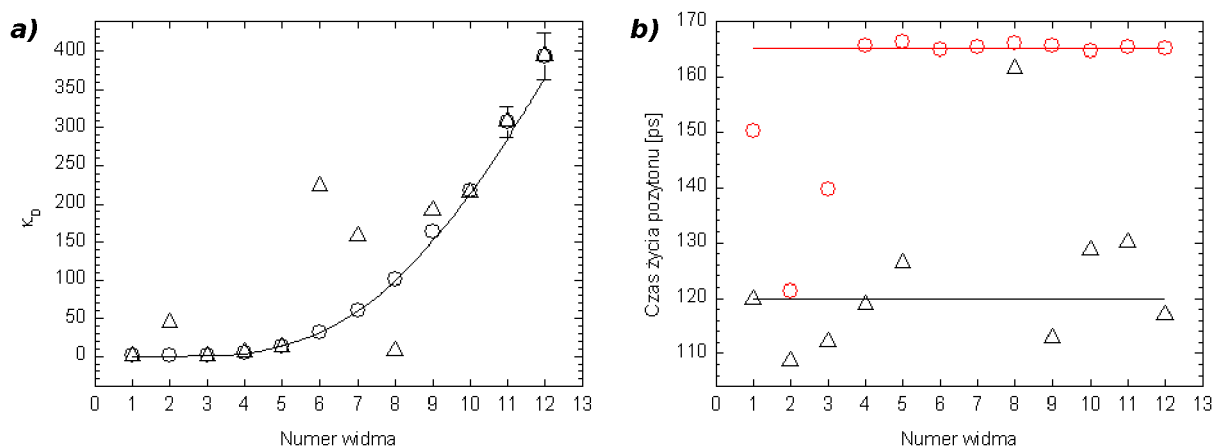
Poniżej zaprezentowano trzy przykłady zastosowań, w których wykorzystana jest większość cech programu LT10. W pierwszym przykładzie, porównywane są wyniki uzyskiwane w standardowej analizie, (tzn. analizie sekwencyjnej kolejnych widm) z wynikami jednoczesnej analizy całej serii widm. W tym przykładzie posłużono się serią widm wygenerowanych i porównano uzyskane wyniki z wartościami parametrów założonych podczas generacji tych widm. Drugi przykład pokazuje jak program LT10 ułatwia wyznaczanie parametrów aparaturowych, tj. parametrów związanych z anihilacją pozytonu w źródle oraz parametrów zdolności rozdzielczej spektrometru. W ostatnim z przykładów szczegółowo omawiamy spo-

sób analizy widm próbek z obszaru zainteresowań niniejszej pracy. Nieoczekiwanie analiza taka doprowadziła do uzyskania wyników nie do końca zbieżnych z pierwotnymi przewidywaniami.

3.2.4.1 Test programu z wykorzystaniem widm symulowanych

Nowe oprogramowanie zweryfikowano za pomocą analizy widm symulowanych. Parametry widm wybrano tak, aby w najwyższym stopniu odwzorować rzeczywiste widma, uzyskiwane dla badanych w tej pracy materiałów i stosowanej aparatury, tj. ilość parametrów, statystyka widm i wygenerowany szum zliczeń w tle widma były podobne jak w przypadku widm doświadczalnych. W sumie wygenerowano 12 widm stosując dwustanowy model wychwytu. Czasy życia pozytonu w defekcie (τ_D) i w litym materiale (τ_F) były równe dla całej serii i wynosiły odpowiednio 165 i 120 ps. Także parametry związane z aparaturą (parametry anihilacyjne źródła i parametry funkcji zdolności rozdzielczej) założono identyczne dla całej serii widm. Parametrem, który odróżniał widma była prędkość wychwytu pozytonu przez defekt κ_D . Widma teoretyczne pomnożono przez odpowiedni współczynnik, tak aby całkowita liczba zliczeń w każdym z widm wynosiła 10^7 , oraz dodano „szum” wygenerowany zgodnie z rozkładem Poisson’a.

Na bazie tak wygenerowanych widm, przeprowadzono test sprawdzający skuteczność jednoczesnej analizy wszystkich widm ze zdefiniowanymi więzami ze skutecznością „standardowego” podejścia polegającego na analizie pojedynczych widm, niezwiązanych żadnymi więzami. W przypadku pierwszej metody wszystkie widma analizowano w jednym toku obliczeniowym, zaś parametry, których wartości były niezmiennie w serii, zdefiniowano jako parametry o statusie *common free*. W drugim podejściu widma przeanalizowano w 12 autonomicznych procesach obliczeniowych. W obu podejściach parametry związane z aparaturą traktowano jako stałe, natomiast badano zmienność jedynie parametrów dotyczących anihilacji w próbce (parametry modelu dwustanowego). Wyniki zaprezentowano na rysunku 34.



Rys.34. Porównanie dwóch podejść w analizie widm czasów życia pozytonów. **a)** wartości parametru κ_D wyznaczone w analizie serii widm ze zdefiniowanymi więzami (○), w analizie pojedynczych widm, bez więzów (△) oraz wartości założone na etapie symulacji (—). Błędy zaznaczone na wykresie zostały wyznaczone w procedurze minimalizacyjnej. W przypadku analizy bez więzów, słupki błędów ukryto ze względu na ich zbyt duże wartości. **b)** τ_D oraz τ_F , wyznaczone w analizie z więzami idealnie pokrywają się na rysunku z wartościami założonymi (— oraz —), dlatego zostały pominięte. Wartości czasów wyznaczone w analizie bez więzów zostały oznaczone symbolami ○ (τ_D) oraz △ (τ_F). Dla zachowania czytelności rysunku pominięto wartości odchyłek standardowych wyznaczonych w analizie bez więzów.

Mimo iż w obu podejściach jakość dopasowania widm była bardzo dobra (średnie $\chi^2 = 0.9943$ dla analizy z więzami i 0.9939 dla analizy bez więzów), okazało się (rys. 34), iż otrzymanie założonych wyników jest możliwe jedynie po zastosowaniu analizy serii widm i zdefiniowaniu odpowiednich więzów. W tym przypadku zarówno czasy życia pozytonu (165.1 ± 0.1 , 120.1 ± 0.2 ps) jak i szybkości wychwytu zostały wyznaczone zgodnie z wartościami założonymi w symulacji, z dokładnością odchylenia standardowego podawanego przez zastosowaną procedurę minimalizacyjną. Analiza bez więzów nie zapewniła niezmienności czasów życia co pośrednio przyczyniło się do rozrzutu wartości κ_D .

3.2.4.2 Wyznaczanie parametrów aparaturowych

Każda analiza widm doświadczalnych powinna być poprzedzona wyznaczeniem parametrów nie związanych bezpośrednio z samym materiałem badań, a wywierających znaczny wpływ na kształt uzyskanego widma. Do takich parametrów należą parametry anihilacyjne źródła oraz parametry funkcji zdolności rozdzielczej, które to raz wyznaczone, mogą być traktowane jako stałe podczas dalszej analizy, znacznie ograniczając liczbę stopni swobody problemu. Wyznaczenie takich parametrów jest możliwe poprzez pomiar dobrze zdefiniowanych próbek referencyjnych, których widma dopasowywalne są przez niewielką liczbę składowych o znanych średnich czasach życia pozytonu. Tym sposobem uzyskuje się, między innymi, charakterystykę stosowanego źródła: ilość składowych anihilacyjnych w źródle i ich

parametry oraz całkowity udział źródła (c_s) w widmie. Dane literaturowe jednoznacznie wskazują, iż udział ten zależy nie tylko od rodzaju źródła, lecz także od rodzaju próbki, głównie od średniej liczby atomowej badanego materiału [154, 155, 156]. Wyznaczenie zatem udziału źródła pozytonów w widmie powinno odbywać w następujących krokach:

1. wyznaczenie wkładów źródła dla próbek referencyjnych o dobrze znanych parametrach anihilacyjnych, traktowanych jako stałe w procesie analizy,
2. dopasowanie funkcji $c_s(Z)$ zaproponowanej np. w pracy [154] (równanie 11) do punktów otrzymanych dla wybranych próbek referencyjnych,
3. obliczenie $c_s(Z_m)$, gdzie Z_m oznacza średnią liczbę atomową badanego materiału.

Jako źródło pozytonowe wykorzystano związek $^{22}\text{NaCl}$ w osłonie folii Kaptonowej o grubości 25.5 μm [157]. Materiałem referencyjnym, wybranym ze względu na stosunkowo duże różnice w liczbach atomowych, były wysokiej czystości próbki z Si, Ni, Cu, In and Sn (czystość każdej z próbek nie mniejsza niż 99.99%), wszystkie odpowiednio długo wygrzewane w celu wyeliminowania defektów. Widma tak otrzymanych próbek zawierały pojedyncze składowe czasowe pochodzące od anihilacji w obszarach niezdefektowanych próbek. Podczas analizy numerycznej, *czasy życia* dla tych składowych posiadały status *local fixed* a ich wartości ustalono na podstawie danych literaturowych (tabela 6).

Tab. 6. Czasy życia pozytonu w obszarze niezdefektowanym dla materiałów referencyjnych

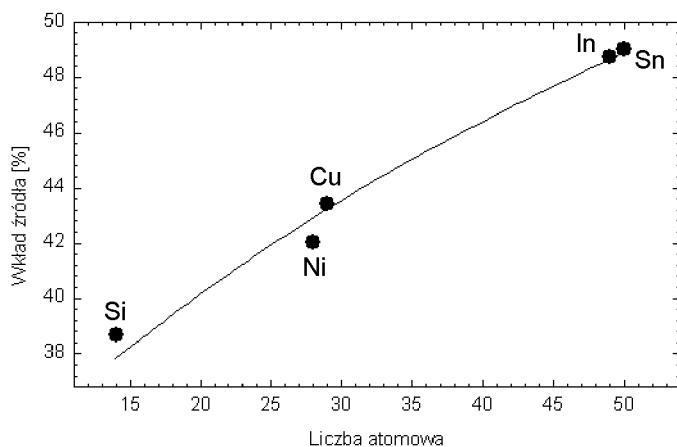
Pierwiastek	Czas życia pozytonu [ps]	Referencja
Si	218	[158,159]
Ni	95	[160]
Cu	120	[158]
In	192	[161]
Sn	199	[162]

Pozostałe składowe czasowe, przyporządkowane zostały anihilacji w substancji promieniotwórczej i jej osłonie. Parametry z nią związane, poza *wkładem źródła* (zależnym od badanego materiału), zostały związane za pomocą statusu *common free*. Ponieważ niektóre widma, zmierzone były wielokrotnie na różnych spektrometrach, także parametr c_s można było związać, tym razem poprzez status *partially common free*, którego zasięg obejmował widma tego samego typu. Sytuacja została zaprezentowana na rysunku 35, będącym zrzutem ekranu danych dotyczących parametrów dopasowywanych w programie LT10.

Spectrum	Key value	Model	Fit	int ₁	τ_1	int ₂	τ_2	Contrib.
					Commo...	Commo...	Commo...	mixed
Si109IX	14	IX2009	1.1067	45.7925	0.1522	54.2	0.3710	38.69
Si11V	14	V2011	1.2595	-	-	-	-	-
Si209IX	14	IX2009	1.0490	-	-	-	-	-
Ni11V	28	V2011	1.0911	-	-	-	-	42.0
Cu11V	29	V2011	1.1659	-	-	-	-	43.45
Cu09IX	29	IX2009	1.2168	-	-	-	-	-
In109IX	49	IX2009	1.1716	-	-	-	-	48.75
In209IX	49	IX2009	1.6061	-	-	-	-	-
Sn09IX	50	IX2009	1.1822	-	-	-	-	49.1
Sn11V	50	V2011	1.1102	-	-	-	-	-

Rys.35. Zrzut ekranu z programem LT10, przedstawiający tabelę parametrów anihilacyjnych źródła. Poszczególne składowe zostały związane statusem *common free*, podczas gdy wkład źródła c_s , ze względu na spodziewane różne wartości, zależne od próbki – statusem *partially common free* obejmującym widma próbek wyłącznie tego samego typu.

Mimo iż autorzy zwykle obserwują tylko jedną składową anihilacyjną dla Kaptonu, w tym przypadku dobre dopasowania udało się uzyskać dopiero dla dwóch składowych: 152 ± 1 ps i 371 ± 1 ps, co jest w zgodzie z danymi otrzymanymi w pracy [163]. Jednak względne intensywności obu składowych były inne niż podane w pracy [163].



Rys.36. Dopasowanie funkcji, zaproponowanej w pracy [154], do wyznaczonych wartości c_s poszczególnych pierwiastków.

Do otrzymanych wkładów źródła w widmach czasowych próbek referencyjnych, dopasowano funkcję wziętą z pracy [154], ze zmodyfikowanym wyrażeniem na współczynnik odbicia pozytonu [164] $p_+ = 0.1513Z^{0.4724}$ (rysunek 36).

Znając zależność $c_s(Z)$ wyznaczono *wkład źródła* w przypadku próbek stopów z układu Fe-Al. Przykładowo wkład źródła dla Fe25Al ($\bar{Z} = 22.75$) został oszacowany na poziomie 41.3%. Ze względu na fakt, że wartość Z dla Cr i Ni jest bliska wartości dla Fe, wartość *wkładu źródła* dla Fe25Al5Cr i Fe25Al5Ni jest praktycznie taka sama. Dlatego tę samą wartość c_s stosowano w analizie widm wszystkich badanych stopów zawierających 25 at.% aluminium.

3.2.4.3 Kompleksowa analiza widm PALS otrzymanych przy różnych parametrach spektrometru

Dokonano pomiarów widm czasów życia badanych materiałów (Fe25Al5X) po różnych obróbkach cieplnych. Pomiary widm tych samych próbek powtórzono trzykrotnie w około półrocznych odstępach czasu. Pierwszą serię pomiarową przeprowadzono z wykorzystaniem źródła w osłonie niklowej, dwie zaś kolejne ze źródłami w osłonie kaptonowej (szczegóły dotyczące zastosowanych źródeł będą omówione w rozdziale 4.2.1).

Analizę numeryczną każdej serii pomiarowej poprzedzono kalibracją aparatury, która ujawniła, iż parametry funkcji zdolności rozdzielczej zmieniają się w poszczególnych seriach. Następnie przeprowadzono jednoczesną analizę wszystkich widm z trzech serii pomiarowych (w sumie 57 widm), podczas której założono, że *parametry próbki* odnoszące się do widm pochodzących od tych samych próbek są identyczne dla każdej serii. Natomiast *parametry źródła* ze względu na różne źródła pozytonowe użyte w pomiarach oraz parametry zdolności rozdzielczej były traktowane jako wspólne jedynie w obrębie danej serii pomiarowej.

Schemat analizy zaprezentowano na rysunku 37. *Parametry próbki* stanowiły wspólną grupę podczas gdy *parametry źródła* oraz *parametry funkcji zdolności rozdzielczej* umieszczono w trzech oddzielnych grupach odnoszących się do kolejnych serii pomiarowych.

Analizę oparto o następujące założenia:

- we wszystkich próbkach występuje tylko jeden typ defektu, którego koncentracja może się zmieniać w każdej próbce wraz z zastosowaną obróbką cieplną,
- każde z widm czasowych można opisać dwustanowym modelem wychwytu (p. rozdział 3.1.3),

- czas życia pozytonu w defekcie i w *bulku* zależy jedynie od składu próbki.

Parametry anihilacji w próbce	Parametry anihilacji w źródle	Parametry krzywej zdolności rozdzielczej
I, II, III	I	I
	II	II
	III	III

Rys.37. Schemat analizy widm otrzymanych dla próbek Fe₂₅Al₅X w trzech seriach pomiarowych z udziałem trzech różnych źródeł pozytonowych. Parametry anihilacji w próbce włączono do jednej grupy. Pozostałe parametry musiały być analizowane w ramach osobnych grup, właściwych dla danej serii pomiarowej (oznaczonej liczbą rzymską).

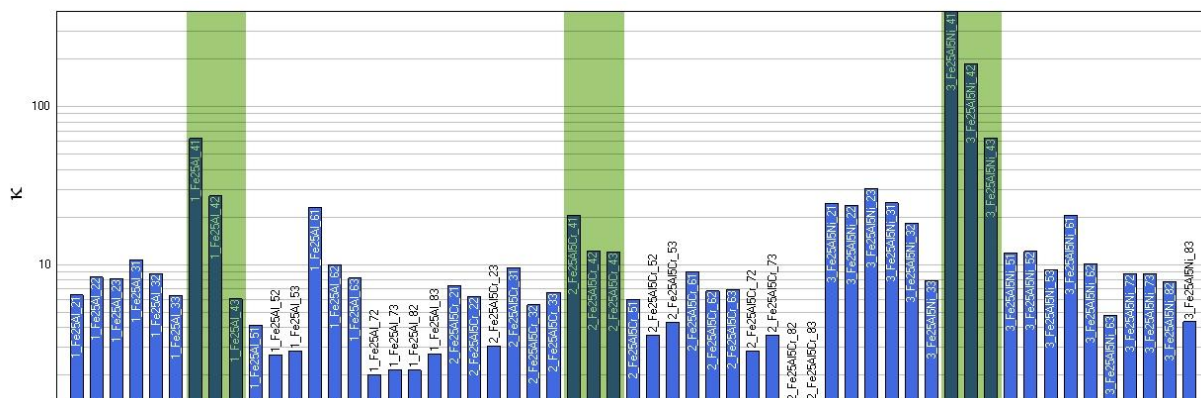
W związku z powyższym, poprzez odpowiednie statusy, zagwarantowano identyczne zestawy parametrów dla widm tych samych próbek zmierzonych w trzech seriach pomiarowych. Jednak taki sposób analizy nie pozwolił na otrzymanie dobrego dopasowania modelu do danych doświadczalnych. Wyniki analizy sugerowały, iż ta sama próbka ulega pewnym zmianom podczas starzenia w temperaturze pokojowej w okresach oddzielających poszczególne serie pomiarowe. Założono, że zmiana ta polega na zmniejszaniu się koncentracji defektów w określonej próbce, dlatego w ostatecznym podejściu parametr κ traktowano jako całkowicie swobodny. Dopiero tak przeprowadzona analiza pozwoliła na uzyskanie dobrej jakości dopasowania ($\overline{\chi^2} = 1,11$). Uproszczony widok *projektu* uwzględniającego wszystkie wymienione założenia przedstawia rysunek 38. Parametrowi κ przypisano status *local free* zaś czasy życia pozytonu w defekcie τ_D oraz w *bulku* τ_f opatrzone zostały statusem *partially common free*, z podziałem na podgrupy odnoszące się do składu chemicznego. Dla parametrów źródła wybrano status *common free*. Wartości startowe parametrów źródła założono zgodnie z wynikami analizy widm kalibracyjnych (rozdział 3.2.4.2).

		Spectrum	Key value	Model	Fit	τ_D	κ_D	τ_{free}
						<div>mixed</div>	<div>Local Free</div>	<div>mixed</div>
Fe25Al	2	1_Fe25Al_21	121	Gru10	1.1387	0.1679	6.43	0.11101
		1_Fe25Al_22	122	Lip11	1.0748	-	8.32	-
		1_Fe25Al_23	123	Gru11	1.0998	-	8.12	-
		1_Fe25Al_131	131	Gru10	1.0587	-	10.77	-
...								
Fe25Al	7	1_Fe25Al_63	163	Gru11	1.0917	-	6.23	-
		1_Fe25Al_72	172	Lip11	0.9986	-	2.02	-
		1_Fe25Al_73	173	Gru11	1.0882	-	2.17	-
		1_Fe25Al_82	182	Lip11	1.0215	-	2.15	-
Fe25Al	8	1_Fe25Al_83	183	Gru11	1.1523	-	2.72	-
		2_Fe25Al5Cr_21	221	Gru10	1.0971	0.1676	7.39	0.1105
		2_Fe25Al5Cr_22	222	Lip11	1.0312	-	6.29	-
		2_Fe25Al5Cr_23	223	Gru11	1.0733	-	3.05	-
...								
Fe25Al5Cr	2	2_Fe25Al5Cr_31	231	Gru10	1.0177	-	9.57	-
		2_Fe25Al5Cr_32	232	Lip11	1.0587	-	5.58	-
		2_Fe25Al5Cr_72	272	Lip11	1.3253	-	2.84	-
		2_Fe25Al5Cr_73	273	Gru11	1.1084	-	3.57	-
Fe25Al5Cr	8	2_Fe25Al5Cr_82	282	Lip11	1.1524	-	1.32	-
		2_Fe25Al5Cr_83	283	Gru11	1.0660	-	1.35	-
		3_Fe25Al5Ni_21	321	Gru10	0.9674	0.1726	24.3	0.1168
		3_Fe25Al5Ni_22	322	Lip11	0.9748	-	23.7	-
Fe25Al5Ni	2	3_Fe25Al5Ni_23	323	Gru11	1.0857	-	30.3	-
		3_Fe25Al5Ni_31	331	Gru10	0.9574	-	24.6	-
		3_Fe25Al5Ni_32	332	Lip11	1.1269	-	18.3	-
		...						
Fe25Al5Ni	8	3_Fe25Al5Ni_372	372	Lip11	1.1683	-	8.78	-
		3_Fe25Al5Ni_73	373	Gru11	1.1039	-	8.73	-
		3_Fe25Al5Ni_82	382	Lip11	1.1668	-	7.82	-
		3_Fe25Al5Ni_83	383	Gru11	1.2342	-	4.35	-

Rys.38. Fragmentaryczny widok grupy parametrów anihilacji pozytonu w próbce (zrzut ekranu dla projektu programu LT10). Zaliczenie parametrów próbki do wspólnej grupy umożliwiło nałożenie na parametry τ_p i τ_f więzów typu *partially common free* (kolory w komórkach odpowiadają określonemu składowi chemicznemu próbki). Liczby po lewej stronie rysunku oznaczają numer zastosowanej obróbki termicznej, której szczegóły zostaną omówione w rozdziale 4.1 (rysunek 42).

Zaletą programu LT10 jest możliwość śledzenia zmian wybranych parametrów w trakcie obliczeń w formie tabel lub wykresów. Rysunek 39 przedstawia widok narzędzia dostępnego w programie, służącego do wizualizacji zmian wartości parametrów o statusie *local*. W tym przypadku wykreślone są wartości odpowiadające kolumnie „ κ_D ” z rysunku 38. Widoczny jest wyraźny spadek wartości tego parametru z czasem naturalnego starzenia próbek między kolejnymi seriami pomiarowymi. Efekt ten jest najwyraźniejszy dla próbek szybko studzonych z temperatury 1000°C. Wyniki przedstawionej analizy będą przedmiotem szczegółowej dyskusji, przeprowadzonej w rozdziale 4.2.2, natomiast celem niniejszego paragrafu było jedynie

zaprezentowanie przykładu kompleksowej analizy, przeprowadzonej z pomocą programu LT10.



Rys.39. Widok okna podglądu zmian wartości parametru κ . Spadek wartości tego parametru jest najwyraźniejszy w obszarach, oznaczonych kolorem zielonym. Na słupkach wypisane są nazwy poszczególnych widm.

Omawiany przykład obrazuje zalety programu LT10, który w jednym procesie obliczeniowym pozwala analizować serie składające się z bardzo dużej ilości widm (w tym przypadku 57) korzystając z korelacji pomiędzy odpowiednimi parametrami, odnoszącymi się do poszczególnych widm. Taka analiza umożliwia znaczną redukcję liczby parametrów swobodnych i w konsekwencji wyeliminowanie rozwiązań, charakteryzujących się dobrymi dopasowaniami, lecz nie posiadających sensu fizycznego. W naszym przypadku pozwoliła zdyskwalifikować wstępne założenie o niezależności stanu próbki od czasu jej przechowywania w temperaturze pokojowej. Wynik taki byłby niezwykle trudny do uzyskania w przypadku sekwencyjnej analizy poszczególnych widm.

4 Część eksperymentalna

4.1 Materiał badań i jego charakterystyka

4.1.1 Skład

Jako wsad do produkcji wytopów wykorzystano następujące materiały:

- żelazo ARMCO o czystości min. 99.98%,
- aluminium o czystości min. 99.98%,
- chrom metaliczny o czystości min. 99.98%,
- nikiel elektrolityczny o czystości 99.98%,
- modyfikatory: molibden, cyrkon, bor, węgiel.

Z wykorzystaniem powyższych składników otrzymano stopy o nominalnych składach wymienionych w tabeli 7, których skład potwierdzono wykonując analizę chemiczną metodą „mokrą”.

Tab. 7. Nominalne składy chemiczne stopów [% at.]

Wytop	Oznaczenie składu	Fe	Al	Cr	Ni
Fe25Al	A	75	25		
Fe25Al5Cr	B	70	25	5	
Fe25Al5Ni	C	70	25		5
Fe50Al	D	50	50		

Wszystkie stopy otrzymano w piecu indukcyjnym typu VSG-02 firmy Balzers w tyglu z Al_2O_3 . Topienie wsadów odbywało się w próżni ok. 10^{-3} hPa w komorze uprzednio przepłukanej argonem, natomiast proces odlewania przeprowadzony został w atmosferze argonu o ciśnieniu 900 hPa. Powstałe odlewy posiadały kształt cylindra o średnicy 30 mm i wysokości 120 mm z nadlewem o wymiarach 40×45×17 mm, z których następnie wycinane były plastry o grubości ok. 10 mm (Rys. 40).



Rys.40. Przykładowe zdjęcie plastrów odciętych z odlewów. Na zdjęciu plastry Fe50Al.

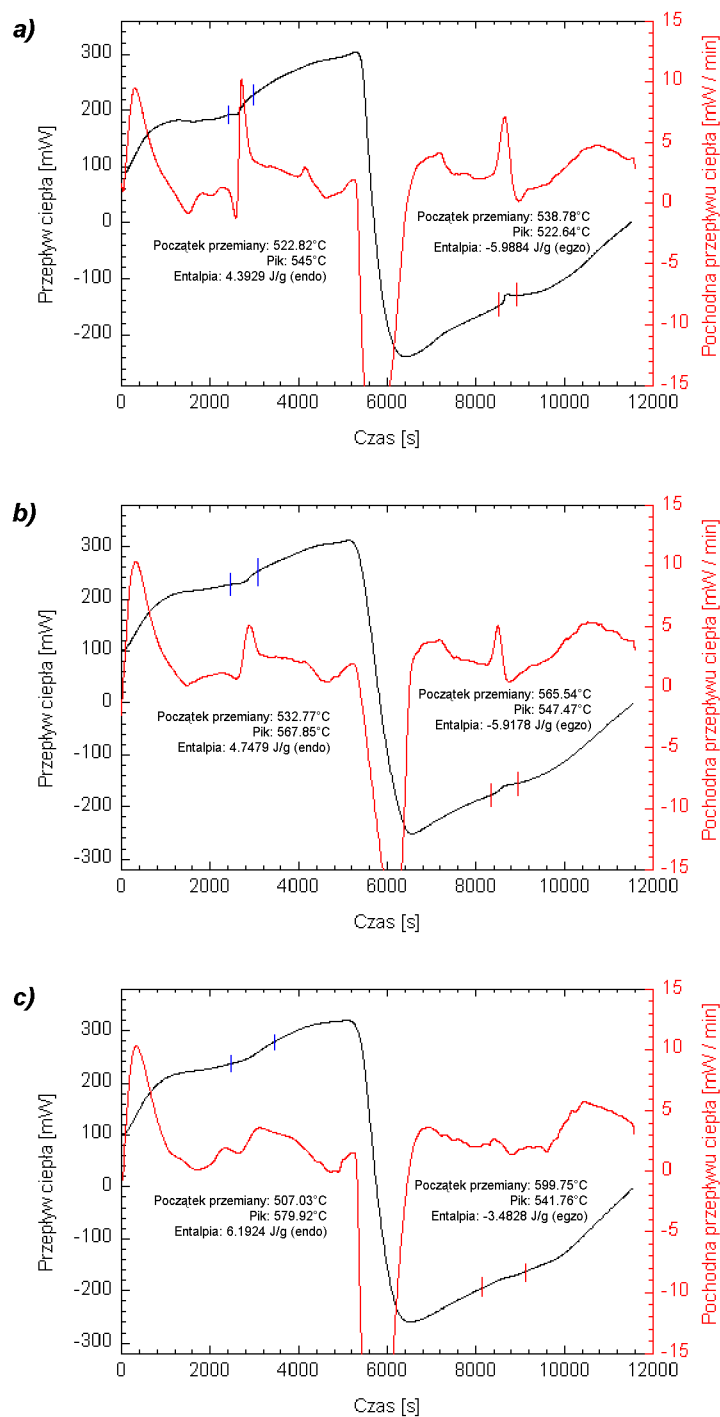
Stosując różnicową analizę termiczną (ATD) wyznaczono temperatury charakterystyczne dla badanych stopów, zestawione w tabeli 8.

Tab. 8. Wyniki analizy termicznej ATD – temperatury charakterystyczne [°C]

	Fe ₇₅ Al ₂₅	Fe ₇₀ Al ₂₅ Cr ₅	Fe ₇₀ Al ₂₅ Ni ₅	Fe ₅₀ Al ₅₀
T _{likwidus}	1517	1502	1498	1292
T _{perytektyka}	-	-	-	1241
T _{solidus}	1467	1444	1434	1228

Wartości temperatury T_{likwidus} 1517°C i T_{solidus} 1467°C, otrzymane dla próbek o nominalnym składzie Fe25Al, wskazują na prawidłowy skład chemiczny stopu (około 13,88% mas.), tj. 25% at. Al. W przypadku wytopu Fe50Al wartość temperatury T_{likwidus} 1292°C także wskazuje na prawidłowy skład chemiczny stopu (około 32,6% mas.) co odpowiada 50% at. Al. Potwierdzeniem prawidłowego składu chemicznego wytopu jest występowanie perytetyki w zakresie temperatury od około 1240°C do temperatury T_{solidus} 1228°C.

Ponadto otrzymane wytopy scharakteryzowano stosując metodę skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC). Przykładowe krzywe DSC zamieszczono na rysunku 41.



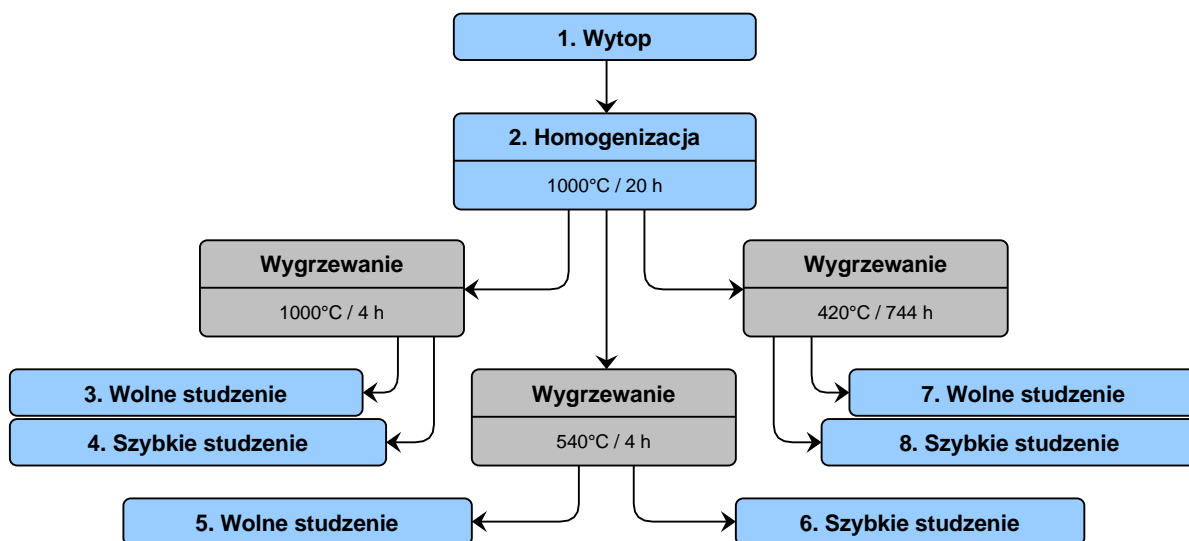
Rys.41. Krzywe DSC dla **a)** Fe₂₅Al **b)** Fe₂₅Al₅Cr **c)** Fe₂₅Al₅Ni. Linia czarna reprezentuje wyniki eksperymentalne, linia czerwona – pochodną z tej krzywej. Pierwsza część wykresów, odpowiada procesowi podgrzewania (od 0 do około 6000 sekund), natomiast druga – chłodzenia. Na wykresach podano temperaturę początku przemiany oraz temperaturowe położenie maksimum przemiany.

Charakterystyczne minimum (ok. 3000 s) i maksimum (ok. 9000 s) na krzywych DSC odpowiada procesowi endo- i egzotermicznemu, które wiążemy z procesem

rozporządkowywania czy porządkowania badanego materiału. Oszacowane temperatury zaobserwowanych przemian zamieszczono na wykresach. Uzyskane wartości pozwalają sądzić na podstawie diagramu fazowego, iż w tych temperaturach zachodzi proces porządkowania $B2 \leftrightarrow DO_3$. W przypadku Fe25Al i Fe25Al5Cr temperatury te są stosunkowo dobrze określone i leżą w granicach 522-537, podczas gdy dla Fe25Al5Ni ekstrema są rozmyte, przez co temperatura przemiany jest oszacowana z większą niepewnością. Wyznaczone na tej drodze charakterystyczne temperatury przemian leżą w zakresie od 540 do 580°C, dlatego interesującym wydaje się zbadanie zachowania próbek, poddanych obróbce cieplnej w temperaturze ~540°C.

4.1.2 Obróbki termiczne

Zamieszczone powyżej wyniki analizy DSC, wskazujące na osobliwe zachowanie próbek w temperaturze około 540°C, oraz analiza diagramu fazowego i dane literaturowe [46,165], wskazujące na proces porządkowania zachodzący w temperaturze ok. 420°C, stały się przesłanką do przeprowadzenia obróbki cieplnej, której schemat przedstawiono na rysunku 42.

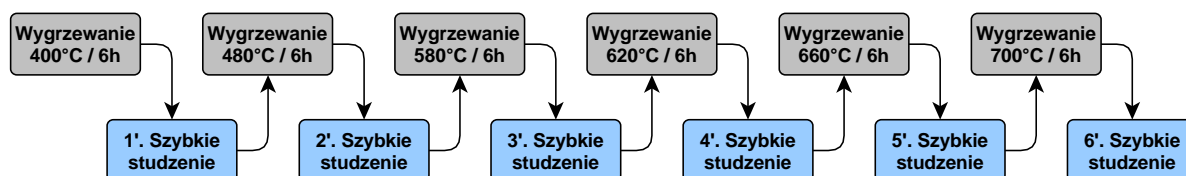


Rys.42. Schemat obróbki termicznej. Numerem oznaczono rodzaj obróbki termicznej, po której wykonano badania.

Z plastrów, poddanych określonej obróbce termicznej, odcinano w płaszczyźnie prostopadłej do podstawy blaszki o grubości do 1 mm. Blaszki były następnie badane za pomocą

spektroskopii czasów życia pozytonów, rentgenowskiej analizy fazowej oraz wysokorozdzielczej mikroskopii elektronowej

Blaszki stopów Fe25Al, Fe25Al5Cr oraz Fe25Al5Ni, otrzymane z plastrów wygrzewanych w temperaturze 1000°C a następnie szybko chłodzonych (obróbka 4 z rysunku 42), zostały poddane dodatkowej obróbce, której schemat przedstawiono na rysunku 43.



Rys.43. Schemat dodatkowej obróbki termicznej, jakiej poddane zostały próbki szybko chłodzone z temperatury 1000°C (obróbka 4 z rysunku 42). Numerami oznaczono kroki, po których próbki były badane.

Blaszki wygrzewano w zakresie temperatur 400-700°C przez 6 godzin i szybko studzono z temperatury wygrzewania, każdorazowo wykonując pomiar PALS.

4.1.3 Nomenklatura

Dla skrócenia zapisu, każdą próbkę oznaczono według szablonu Xn, gdzie X odpowiada składowi chemicznemu próbki (odpowiednio A, B, C lub D, zgodnie z tabelą 7) natomiast n określa numer zastosowanej obróbki termicznej (patrz rysunek 42). Przykładowo A4 oznacza próbkę stopu Fe25Al, poddaną szybkiemu studzeniu po 20 godzinach homogenizacji w temperaturze 1000°C i dodatkowym wygrzewaniu przez 4 godziny w tej samej temperaturze. Natomiast próbka oznaczona symbolem C5 to próbka stopu Fe25Al5Ni, wolno studzona z temperatury 540°C.

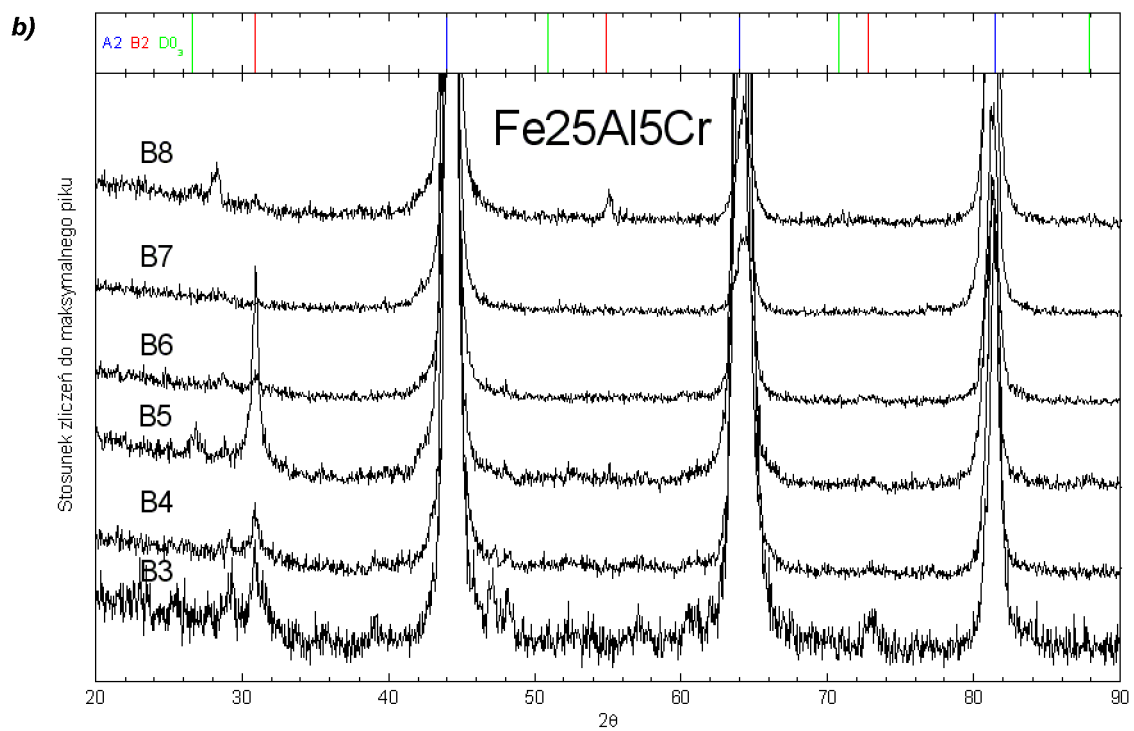
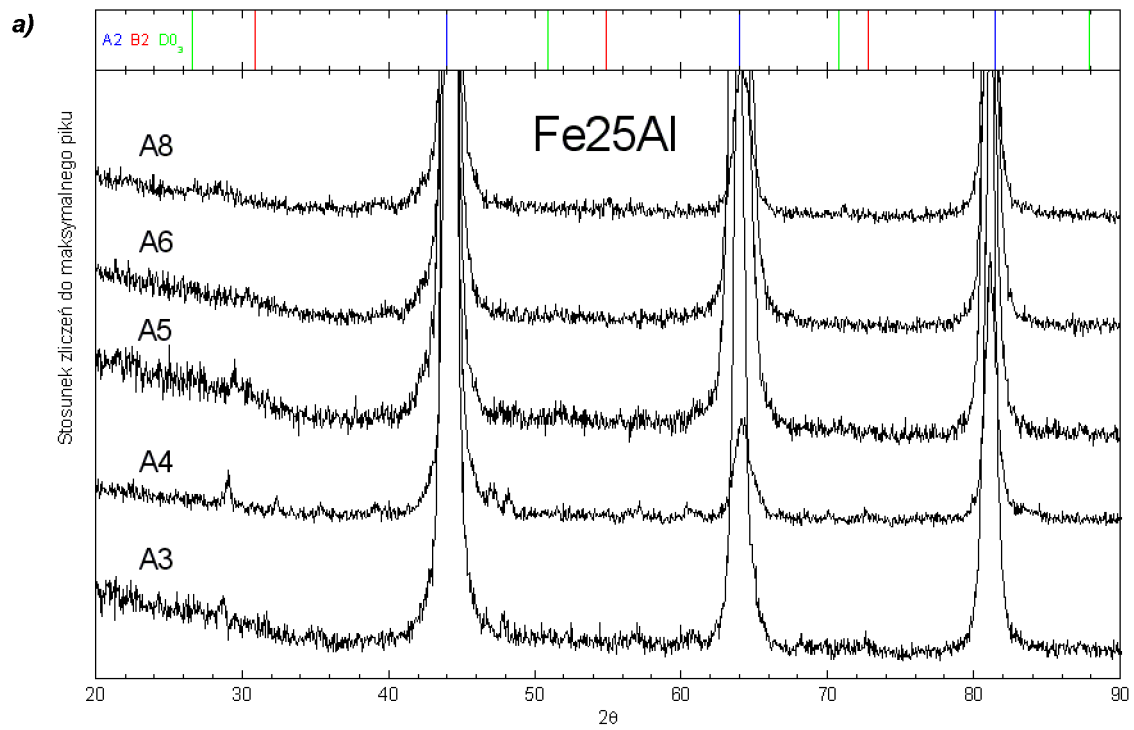
4.1.4 Skład fazowy

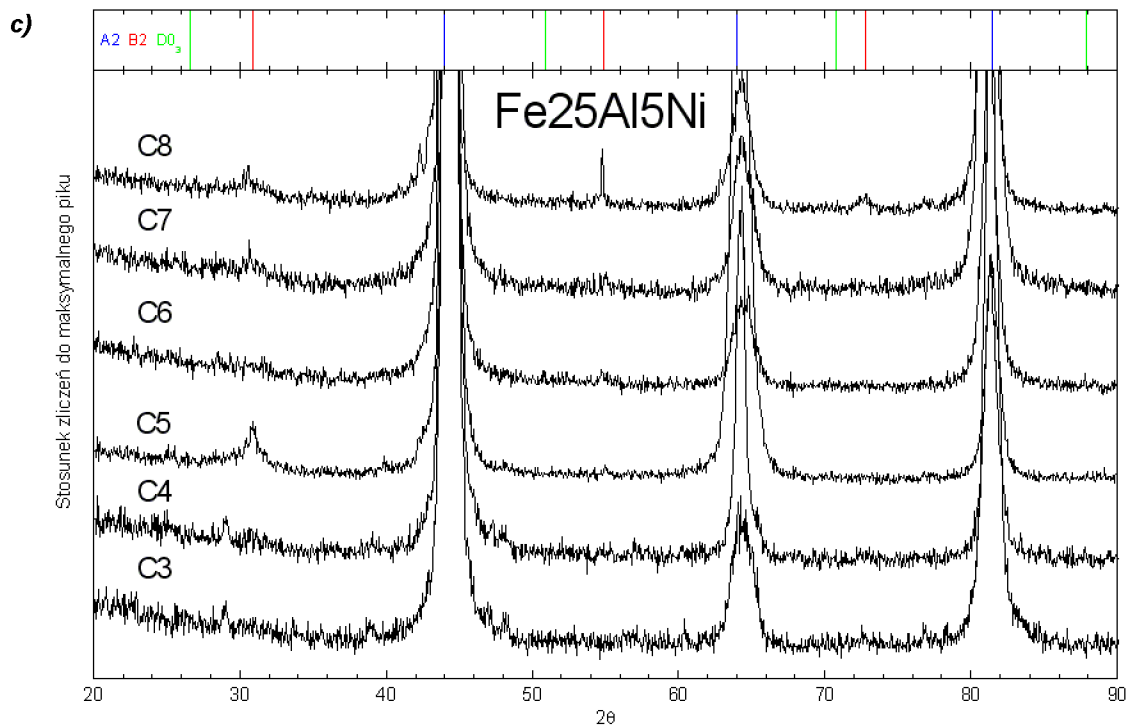
4.1.4.1 *Rentgenowska analiza fazowa i wysokorozdzielcza mikroskopia transmisyjna*

4.1.4.1.1 Fe₂₅Al(5X)

Pomiary rentgenowskie wykonane zostały na dyfraktometrze firmy Philips, model X'Pert w Zakładzie Badań Strukturalnych Wydziału Informatyki i Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego. Rentgenogramy uzyskane zostały z wykorzystaniem lampy miedzianej ($\lambda_{K\alpha}^{Cu} = 1.54178 \text{ \AA}$) przy zastosowaniu wygiętego monochromatora grafitowego.

W celu określenia składu fazowego badanych stopów wykonano serię dyfraktogramów próbek po określonych obróbkach termicznych. Zestawienia dyfraktogramów przedstawiono na rysunku 44. We wszystkich próbkach analiza XRD wykazuje istnienie struktury A2. W niektórych z nich (np. dyfraktogramy próbek B3, B4, B5 rys. 44b) udało się zidentyfikować nadstrukturę B2, natomiast nadstruktury D0₃ nie udało się zaobserwować zarówno w próbkach poddanych wygrzewaniu w 540°C, jak i w próbkach wygrzewanych w temperaturze 420°C przez 744 godziny. Brak sygnału od nadstruktury D0₃ jest tym bardziej zastanawiający, gdyż analiza DSC wyraźnie sugeruje istnienie przemiany typu B2 \leftrightarrow D0₃. Brak wyraźnych maksimum dyfrakcyjnych charakteryzujących nadstrukturę B2 oraz D0₃, nie wyklucza jednak występowania tego rodzaju uporządkowania w badanym materiale, ponieważ próbki charakteryzuje duża wielkość ziaren (dochodząca do części milimetra) oraz wysoki stopień stekstrowania krystalicznego. Warto zauważyć, że badania XRD stopów o podobnych składach (Fe₂₈Al), zawierające mikrododatki wprowadzane celem rozdrobnienia ziaren, poddane analogicznym obróbkom termicznym [166], wykazały występowanie obu nadstruktur.



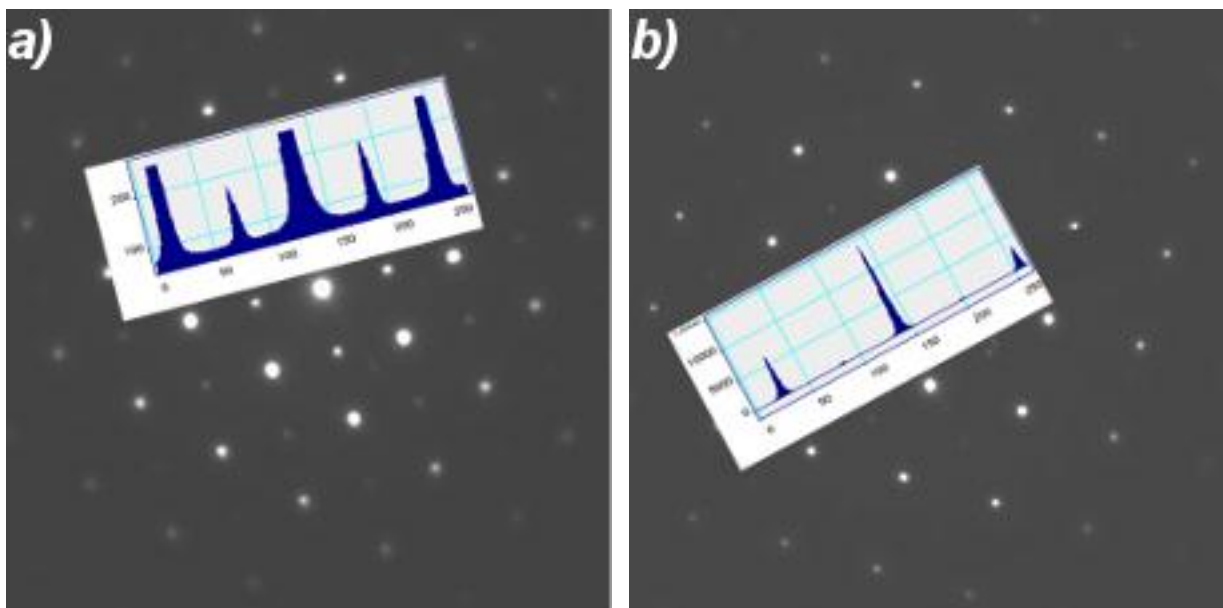


Rys.44. Rentgenogramy dla próbek a) Fe25Al b) Fe25Al5Cr i c) Fe25Al5Ni po różnych obróbkach termicznych.

Celem weryfikacji występowania nadstruktur w badanych próbkach przeprowadzono dodatkowo badania metodą wysokorozdzielczej mikroskopii transmisyjnej (TEM). Badania przeprowadzono przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego JEM 3010 firmy JEOL o napięciu przyspieszającym 300 kV, wyposażonego w kamerę do cyfrowej rejestracji obrazów. Do badań użyto cienkich folii uzyskanych na drodze polerowania elektrolitycznego jak i jonowego. Obserwowano morfologię i rozmiary powstających faz krystalicznych oraz obrazy dyfrakcyjne z wybranych miejsc w badanych próbkach.

Na rysunku 45 pokazano elektronogramy z dwu obszarów o różnym stopniu uporządkowania próbki Fe25Al chłodzonej w oleju (A8). Na rysunku 45a wyraźnie widać refleksy charakterystyczne dla uporządkowania typu B2 i DO_3 ⁶, których obecności nie wykazały badania XRD. Refleksy nadstruktury widoczne są również na elektronogramie 45b jednak ich natężenie jest znacznie niższe co świadczy o niejednorodnym stopniu uporządkowania badanego materiału.

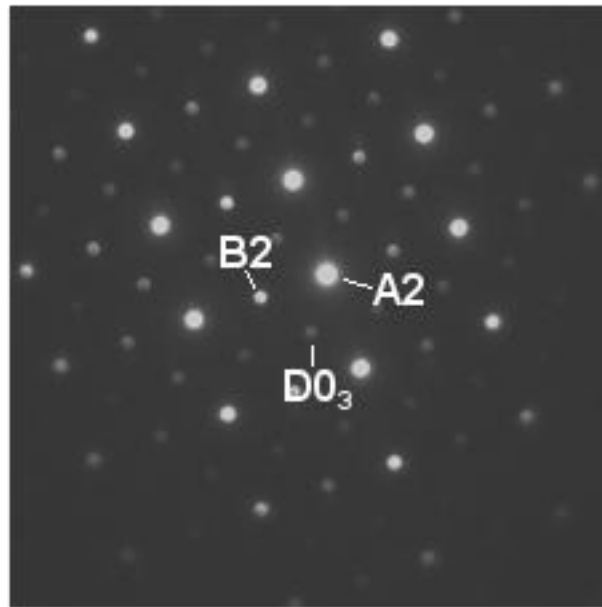
⁶ Przy zastosowanej orientacji próbki refleksy od B2 i DO_3 pokrywają się.



Rys.45. Elektronogramy dla próbki Fe25Al chłodzonej w oleju. Główne maksima odnoszą się do nadstruktury A2, natomiast maksima o niższym natężeniu charakteryzują nadstrukturę B2 i D0₃.

Stop Fe25Al wolno studzony z 420°C (A7) różni się nieznacznie stopniem uporządkowania od próbki A8. Na elektronogramach refleksy od nadstruktury generalnie posiadają mniejszą intensywność ale nie obserwowano różnic w intensywności zmieniając miejsce badania.

Badania TEM wykazały, że wprowadzony jako dodatek chrom czy nikiel powodują obniżenie stopnia uporządkowania materiałów, tym niemniej w przypadku próbki B7 zaobserwowano wyraźnie rozdzielone refleksy charakteryzujące zarówno nadstrukturę B2 jak i D0₃ (rys. 46).

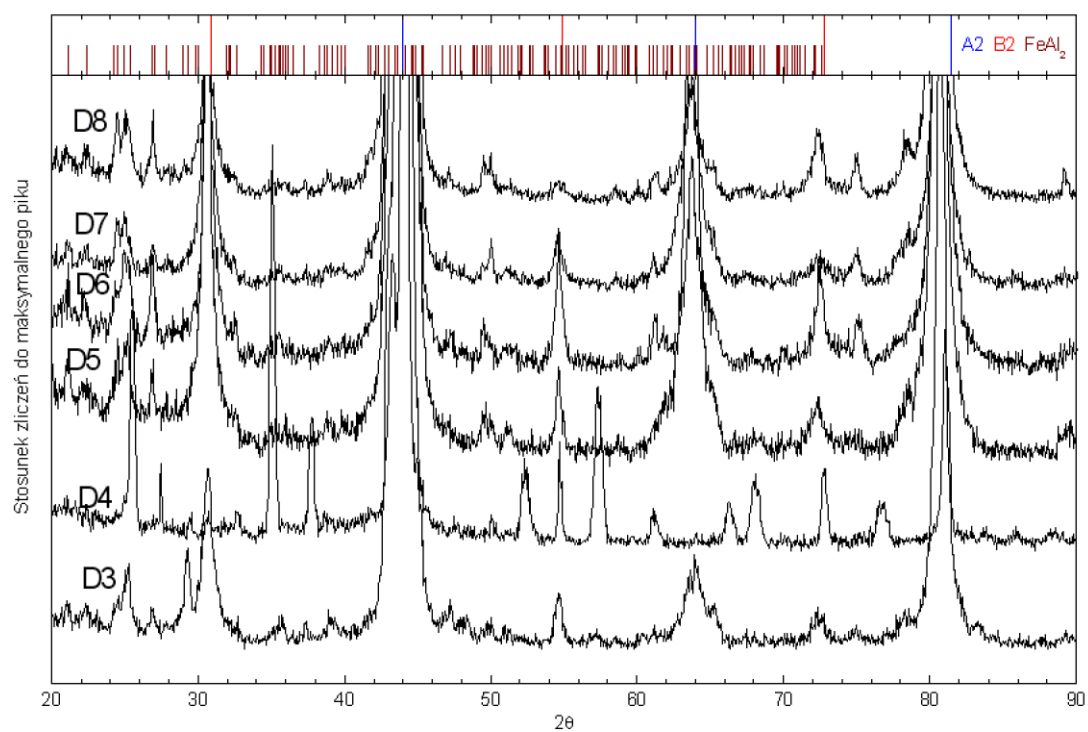


Rys.46. Elektronogramy dla próbki Fe25Al5Cr chłodzonej w oleju.

Dodatkowo obecność uporządkowanej fazy $D0_3$ w omawianych próbek została potwierdzona na wysokorozdzielczych obrazach TEM.

4.1.4.1.2 Fe50Al

Zestawione na rysunku 47 dyfraktogramy próbek Fe50Al, poddanych różnym obróbkom termicznym, wykazują współistnienie dwóch faz krystalicznych: FeAl oraz FeAl₂, przy czym w każdym przypadku fazą dominującą jest faza FeAl. Szczególnie wyraźnie ukształtowana faza FeAl₂ ujawniona została w próbkach D5 i D6, tj. po wygrzewaniu w temperaturze 540°C przez 4 godziny. Kształtowanie się tego rodzaju fazy związane jest prawdopodobnie ze zmianą struktury defektowej, której dokładną charakterystykę zawiera dalsza część pracy.



Rys.47. Rentgenogramy dla próbek Fe₅₀Al po różnych obróbkach termicznych.

4.2 Spektroskopia czasów życia pozytonów (PALS)

4.2.1 Zastosowana aparatura pomiarowa

Jak wspomniano w przykładzie 3.2.4.3 pomiary widm prowadzone były w trzech seriach pomiarowych. W kolejnych seriach użyto następujących źródeł pozytonowych:

1. $^{22}\text{NaCl}$ o aktywności ok. $10\ \mu\text{Ci}$ w osłonach niklowych, każda o grubości $5\ \mu\text{m}$ (POSN-22 firmy „Ezag” [157]),
2. $^{22}\text{NaCl}$ o aktywności ok. $15\ \mu\text{Ci}$ w osłonach kaptonowych, każda o grubości $25\ \mu\text{m}$ (POSK-22 firmy „Ezag” [157]),
3. $^{22}\text{NaCl}$ o aktywności ok. $15\ \mu\text{Ci}$ w osłonach kaptonowych każda o grubości $15\ \mu\text{m}$.

Rozdzielczość spektrometru wykorzystanego w naszych badaniach wynosiła w przypadku pierwszej serii pomiarowej ok. 285 ps, natomiast w przypadku drugiej i trzeciej – ok. 245 ps. Widmo każdej próbki mierzono w jednogodzinnych interwałach przez co najmniej jedną dobę. Następnie jednogodzinne widma dodawano w celu otrzymania „gładkiego” widma o wysokiej statystyce. Podczas procedury dodawania widm zastosowano metodę korekcji „dryfu zera” spektrometru. Metoda ta polega na aproksymacji i wygładzeniu każdego widma składowego, a następnie, na tej podstawie, wyznaczeniu dokładnego położenia maksimum widma, z dokładnością do ułamkowej części kanału oraz pochodnej tego widma w każdym kanale. Następnie, przy wykorzystaniu wyznaczonych pochodnych, widma składowe przesuwane są w taki sposób, aby maksimum każdego widma składowego znalazło się w tym samym kanale [167]. W taki sposób widmo wypadkowe charakteryzuje się wysoką statystyką przy jednoczesnym niewielkim jego rozmyciu, spowodowanym „dryfem zera”. Średnia statystyka widma wypadkowego w kolejnych seriach pomiarowych wynosiła:

1. 30 milionów zliczeń,
2. 10 milionów zliczeń,
3. 7 milionów zliczeń,

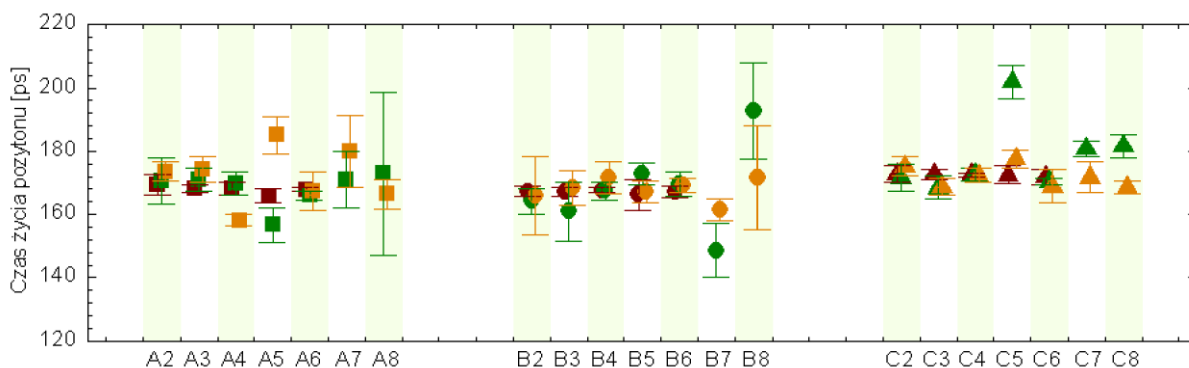
Jak już wspomniano, widma analizowano przy użyciu programu LT10 zgodnie z metodologią opisaną szczegółowo w rozdziale 3.2.4.3.

4.2.2 Wyniki badań i dyskusja

4.2.2.1 Fe25Al(5X)

W pierwszym podejściu, ze względu na ograniczoną wiedzę na temat badanego materiału, analizę numeryczną widm czasów życia pozytonów przeprowadzono z użyciem niezbędnej, minimalnej liczby więzów nałożonych na parametry odnoszące się do próbki (status parametrów - *local free*). Jak przedstawiono w rozdziale 3.2.4.1, wyniki takiej analizy, co prawda, są obarczone dość dużą niepewnością pomiarową, jednak jej celem nie było precyzyjne wyznaczenie wartości parametrów modelowych, ale uzyskanie wstępnych sugestii, dotyczących tendencji zmian parametrów modelu oraz ich korelacji. Tego rodzaju test pozwolił spojrzeć na problem z pewnej perspektywy, tak aby w kolejnych etapach analizy móc nakładać na parametry więzy, zgodne z wynikami sugerowanymi przez wstępną analizę, a nie jedynie więzy wynikające z apriorycznych przypuszczeń dotyczących badanego materiału.

Powyższą procedurę zastosowano do analizy wszystkich widm czasów życia pozytonów stopów Fe25Al(5X), tj. dla trzech serii pomiarowych, uzyskanych w półrocznych odstępach czasowych. Na rysunku 48 przedstawiono wyznaczone czasy życia pozytonu w defekcie dla omawianych serii pomiarowych.

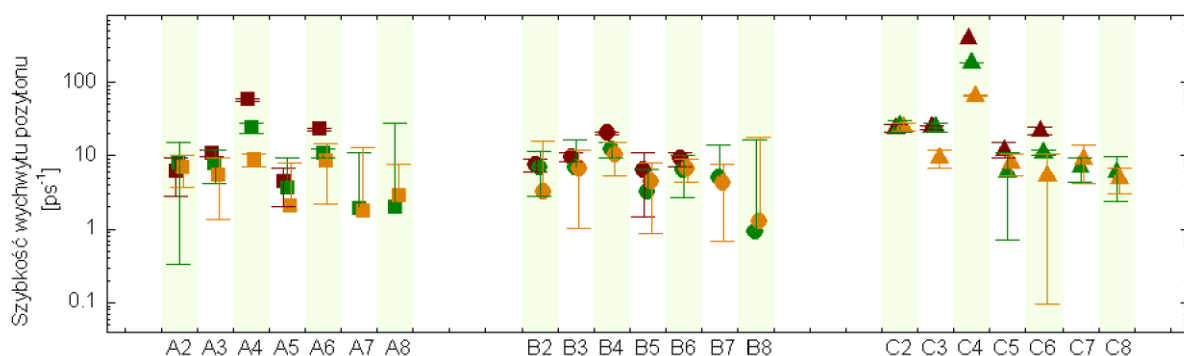


Rys.48. Wyniki analizy wstępnej, bez użycia więzów w grupie parametrów próbki. Grupy trzech kolejnych punktów oznaczają wartości czasu życia pozytonu τ_D w defekcie. Kolory odpowiadają konkretnym pomiarom: czerwony – bezpośrednio po wytworzeniu próbek, zielony – po półrocznym, oraz pomarańczowy – po rocznym naturalnym starzeniu w temperaturze otoczenia. Litery A, B, C odnoszą się do składu próbki a cyfry oznaczają rodzaj zastosowanej obróbki termicznej zgodnie z rysunkiem 42 i tabelą 7.

Widać, że rozrzut wyznaczonych czasów życia praktycznie mieści się w przedziałach wyznaczonych przez ich odchylenia standardowe i brak jest wyraźnej tendencji w zmianach τ_D , co sugeruje, że typ obserwowanego defektu we wszystkich badanych próbkach jest ten

sam, niezależnie od ich obróbki cieplnej czy okresu starzenia materiału w temperaturze otoczenia. Prawdopodobny jest natomiast niewielki wpływ dodatku stopowego na wartość tegoż czasu, szczególnie dla stopu z zawartością niklu.

Rys. 49 przedstawia uzyskane we wstępnej analizie wartości szybkości wychwytu pozytonu przez defekt κ_D . Widać zależność κ_D , a co za tym idzie koncentracji defektów (równanie 21), zarówno od zastosowanej obróbki termicznej jak i czasu naturalnego starzenia próbki w temperaturze pokojowej. Zgodnie z oczekiwaniami, szybkie chłodzenie w oleju znacząco sprzyja „zamrażaniu” wysokiej koncentracji defektów. Efekt ten jest najwyraźniejszy w przypadku próbek stopów Fe25Al i Fe25Al5Ni, szybko chłodzonych z temperatury 1000°C (oznaczonych symbolami A4 i C4) – naturalne starzenie tych próbek przez pół roku wyraźnie obniża koncentrację przechłodzonych defektów w materiale.

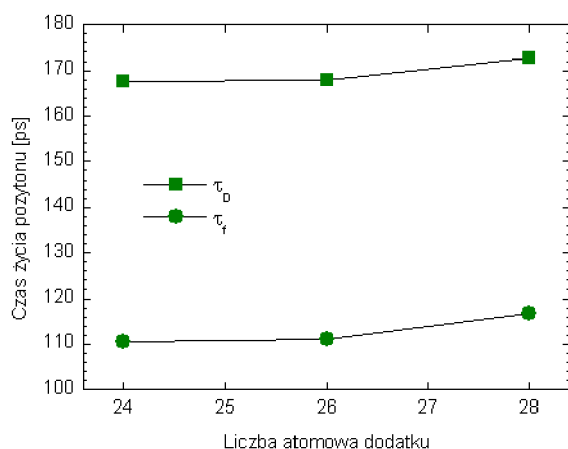


Rys.49. Wyniki analizy wstępnej, bez użycia więzów w grupie parametrów próbki. Grupy trzech kolejnych punktów oznaczają szybkości wychwytu pozytonu przez defekt. Znaczenie kolorów i zastosowane oznaczenia próbek identyczne, jak na rysunku 48.

Wyniki wstępnej analizy uwzględniono w kolejnych fazach analizy numerycznej widm poprzez wybór odpowiednich więzów zastosowanych w obliczeniach, co doprowadziło do ograniczenia niepewności pomiarowych, dzięki zmniejszonej liczbie parametrów swobodnych modelu. Przede wszystkim założono taką samą wartość czasu życia pozytonu w defekcie τ_D dla wszystkich widm próbek o identycznym składzie chemicznym. Podobnie czas życia pozytonu w *bulku* τ_f uzależniono jedynie od składu chemicznego próbki (zarówno τ_D jak i τ_f posiadały status *partially common free*).

Na rysunku 50 zaznaczono wyznaczone wartości τ_D oraz τ_f . Obydwie wielkości słabo zależą od składu próbki. Najwyraźniejszy wzrost τ_D oraz τ_f obserwuje się w przypadku stopów z dodatkiem niklu.

Czas τ_f (110.1 ± 0.5 ps) wykazuje dość dobrą zbieżność z danymi literaturowymi uzyskanymi dla Fe25Al i Fe28Al: 118 ± 5 ps [57] i 117 ps [166]. Bliższe wartości (112 ps) odnotowano w pracach [56] oraz [47, 132]. Ponadto, otrzymana przez nas wartość 110 ps jest zgodna z obliczeniami teoretycznymi [46, 125] (110 ps).



Rys.50. Średnie czasy życia pozytonu w defekcie i obszarze niezdefektowanym w zależności od zastosowanego dodatku stopowego (Skład Fe25Al jest w tym miejscu traktowany jako Fe25Al5Fe). Linie na wykresie zostały poprowadzone dla zwiększenia czytelności.

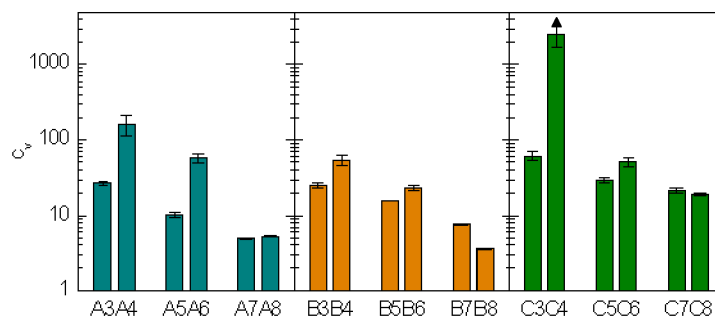
Wartość τ_D dla Fe25Al (168 ± 1.5 ps) jest bliska wartościom czasu życia pozytonu τ_v w monowakansie w stopach FeXAl (gdzie $X \cong 25\%$), wyznaczonym przez różnych autorów (rys. 25). Wydaje więc się rozsądnym założenie, iż wartość τ_D oznacza czas życia pozytonu w monowakansie. Czas ten jest na ogół o ok. 10 ps wyższy od wartości τ_D , uzyskanej w niniejszej pracy. Tym niemniej w literaturze istnieje także wynik o 10 ps niższy [49]. Najbardziej zbliżone wartości eksperymentalne τ_v do τ_D to wartości opublikowane w pracach [46] i [56]. Ponieważ zmierzone czasy życia pozytonu τ_D w stopie Fe25Al oraz w stopach z dodatkiem chromu czy niklu są podobne (rys. 50), można sądzić, iż obserwowanym defektem we wszystkich badanych przez nas stopach jest pojedynczy wakans. Tezę tę uzasadnia dodatkowo fakt, że spodziewany czas życia w biwakansie czy większych skupiskach wakansów powinien być znacznie dłuższy (tj. przynajmniej o ok. 40% τ_v). Wykluczono również ewentualne pochodze-

nie zmierzonej wartości τ_D od anihilacji pozytonu w dyslokacjach, ze względu na fakt, że czas życia w dyslokacjach nie powinien się zbytnio różnić od τ_f [122].

W szeregu prac [46, 47, 125, 132] obliczono teoretyczne wartości τ_v w nadstrukturze DO_3 w zależności od pozycji monowakansu w określonej podsieci nadstruktury (tabela 3, rys. 27). Wartości te są o ok. 10 – 20 ps wyższe od wartości τ_D wyznaczonej w tej pracy i są zależne od podsieci.

Różna obróbka termiczna badanych stopów powinna prowadzić do otrzymania struktur o różnym stopniu uporządkowania atomowego i w konsekwencji do występowania wakansów w pozycjach o rozmaitych otoczeniach atomowych wakansu. Zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi powinno to prowadzić do dystrybucji wartości τ_v czasów życia pozytonu w wakansie. Ze względu jednak na niewielką szerokość tej dystrybucji rozdzielenie poszczególnych wartości τ_v nie wydaje się możliwe. Tym niemniej, zmiana kształtu takiej dystrybucji mogła by prowadzić do wahań w wyznaczanych średnich wartościach τ_v . Taką tendencję zmian obserwowano w pracy [166] (ze współautorstwem autora tej dysertacji), poświęconej wpływowi obróbki cieplnej stopu Fe28Al na czas życia pozytonu w monowakasach. Próbkki szybko studzone charakteryzowały się wyższym czasem τ_v niż próbki wolno studzone, co tłumaczono wpływem różnej ilości atomów Al w najbliższym otoczeniu wakansu wynikającej z różnego stopnia uporządkowania stopu. W obecnym przypadku, jak już wspomniano, zmierzone wartości τ_D (rys. 48) nie wykazywały istotnych zależności od obróbki cieplej czy czasu naturalnego starzenia próbek. Może to świadczyć o bardzo słabej zależności τ_v od pozycji wakansu w sieci w przypadku badanych stopów lub o podobnym rozmieszczeniu wakansów w sieci w próbkach po różnych obróbkach cieplnych. Rozstrzygnięcie tego zagadnienia wymaga dalszych, bardziej precyzyjnych badań.

Wyznaczone wartości κ_D po zastosowaniu zależności 21 pozwoliły na oszacowanie koncentracji wakansów c_v w funkcji składu i obróbki cieplnej materiału. Założono, iż czynnik materiałowy μ (we wzorze 21) nie zależy od zastosowanej obróbki termicznej i w każdym przypadku wynosi $4 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ [56]. Dla przykładu, na rysunku 51 przedstawiono wyznaczone koncentracje wakansów uzyskane w analizie pierwszej serii pomiarowej.



Rys.51. Koncentracje przechłodzonych wakansów w zależności od zastosowanej obróbki termicznej i dodatku stopowego. Wyniki dotyczą pierwszej serii pomiarowej.

Kluczowy wpływ na ilość wakansów, pozostających w próbce po jej schłodzeniu z wysokiej temperatury (przechłodzone wakanse termiczne), odgrywają parametry obróbki cieplnej. Wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania jak i szybkości chłodzenia materiału, koncentracja przechłodzonych wakansów wzrasta – osiągając maksimum dla próbek szybko chłodzonych w oleju z temperatury 1000°C. Koncentracja ta, zgodnie z oczekiwaniem, jest na ogół wyższa w próbkach szybko chłodzonych niż w próbkach wolno studzonych z tych samych temperatur. Tendencja ta jest niezależna od zastosowanego dodatku stopowego czy temperatury wygrzewania. Jedyne odstępstwo od reguły zostało stwierdzone w przypadku próbek z dodatkiem chromu i niklu (w mniejszym stopniu), wygrzewanych przez miesiąc w temperaturze 420°C. W przypadku wymienionych próbek, wolne chłodzenie stopu spowodowało wzrost obserwowanej koncentracji wakansów (w stosunku do ich koncentracji w próbkach szybko studzonych), co sugeruje iż w trakcie chłodzenia zachodzą procesy strukturalne w materiale, którym towarzyszy wygenerowanie dodatkowej ilości wakansów. Podobną „anomalię” właściwości zauważono [96] w stopach zawierającym dodatek chromu o składzie (Fe28Al5Cr), starzonych od 0 do 200 minut w temperaturze 300°C. Początkowo (od 0-100 minut) proces starzenia sprzyjał wzrostowi twardości próbek, której maksimum zostało osiągnięte po 30 minutach. W naszym przypadku, próbki Fe25Al5Cr również posiadały temperaturę ok. 300°C przez okres kilkudziesięciu minut. Biorąc pod uwagę wakansowy mechanizm umocnieniowy, obserwowany wzrost twardości w pracy [96] można powiązać ze wzrostem koncentracji wakansów podczas wygrzewania stopu, obserwowanym w obecnym eksperymencie.

Na rys. 51 widoczny jest ponadto wpływ dodatku stopowego na wartość c_v w odpowiadających sobie próbkach (tj. próbkach z różnym dodatkiem stopowym lecz poddanych analogicznej obróbce termicznej): 5% chromu znacznie obniża, podczas gdy ta sama ilość dodatku niklu znacznie podwyższa koncentrację przechłodzonych wakansów w stopie. Efekt ten obserwuje się najwyraźniej w przypadku próbek szybko studzonych z temperatury 1000°C (A4, B4 i C4).

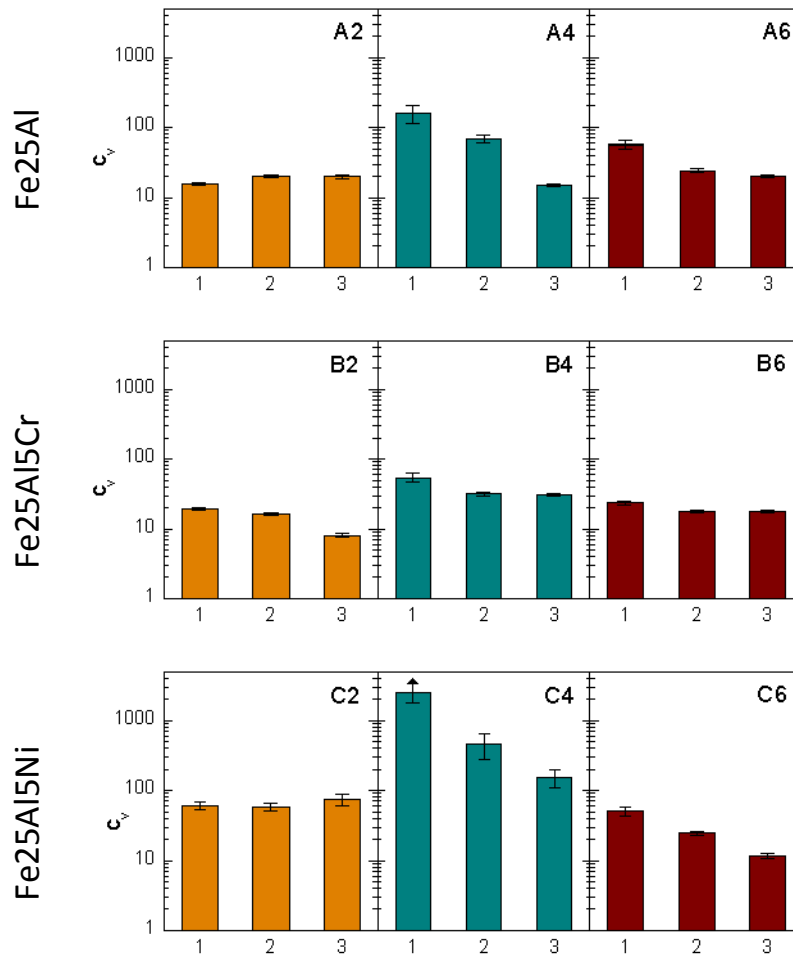
Wykonanie pomiarów widm czasów życia pozytonów dla tych samych próbek w odstępach około półrocznych ujawniło zauważalny spadek stopnia zdefektowania materiału, mimo iż próbki były przechowywane w temperaturze pokojowej. Największe zmiany nastąpiły w próbkach szybko studzonych z temperatury 1000°C. Rysunek 52 przedstawia wyznaczone wartości c_v dla wybranych obróbek termicznych. Obserwowany spadek c_v pozwala sądzić, iż czas relaksacji dla procesu zaniku nadmiarowych wakansów jest rzędu kilku miesięcy. Zgodnie z teorią [168] współczynnik samodyfuzji wakansów D w metalach dany jest wyrażeniem:

$$D = \text{const} \exp\left(\frac{S_v^M + S_v^F}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{H_v^M + H_v^F}{k_B T}\right), \quad (61)$$

gdzie: S_v^M i S_v^F oznaczają entropie migracji i tworzenia, a H_v^M i H_v^F - entalpie migracji i tworzenia wakansu. Zanikanie wakansów w temperaturze pokojowej świadczy o tym, iż zarówno energia migracji wakansów jak i ich entalpia tworzenia są stosunkowo niskie. Efekt zaniku wakansów podczas naturalnego starzenia próbek jest bardzo wyraźny dla próbek Fe25Al i Fe25Al5Ni szybko studzonych zarówno z temperatury 1000 jak i 540°C.

W przypadku próbek z dodatkiem chromu obserwuje się nieznaczną zmianę c_v po rocznym okresie starzenia w porównaniu z c_v dla próbek po półrocznym okresie starzenia (rysunek 52b). Na tej podstawie można wnioskować, że czas relaksacji koncentracji wakansów w tych próbkach jest najkrótszy i wynosi mniej niż pół roku. W konsekwencji także energia migracji lub/i entalpia tworzenia wakansu w tym stopie powinna być najniższa. Fakt ten może tłumaczyć niższą zawartość wakansów w Fe25Al5Cr niż w Fe25Al i Fe25Al5Ni po analogicznych obróbkach termicznych. Wydaje się, że w tym stopie, ze względu na niską

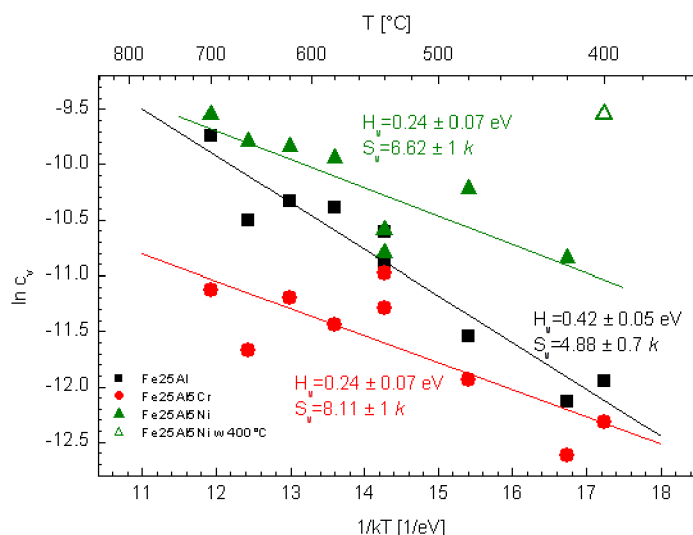
energię migracji, przechładzanie wakansów termicznych jest znacznie mniej efektywne niż w pozostałych stopach.



Rys.52. Koncentracje defektów w próbkach w trzech kolejnych seriach pomiarowych, oddzielonych około półrocznym odstępem czasowym. Liczby na osi rzędnych oznaczają numery kolejnych pomiarów.

Na podstawie wyznaczonych koncentracji wakansów dla próbek szybko chłodzonych z różnych temperatur (schemat obróbki z rysunku 42), oszacowano entalpie H_v i entropie S_v tworzenia wakansów. Wyniki uzyskano za pomocą metody Arrheniusa. Na rysunku 53 przedstawiono wyniki obliczeń, tj. podano wartości H_v i S_v wraz z wartościami ich odchyłeń standardowych. Zarówno dodatek chromu jak i dodatek niklu obniżają entalpie tworzenia wakansu. O ile w przypadku niklu niska wartość entalpii tworzenia wakansu jest wynikiem oczekiwanym (ze względu na duże koncentracje wakansów w tych stopach), tak w przypadku dodatku chromu niższa wartość H_v może być co najmniej zastanawiająca (ze względu na niższą koncentrację wakansów). „Niekonsekwencja” ta może być jednak tłumaczona faktem, iż z

jednej strony wartości entalpii nie mogą być porównywane wprost z powodu czynnika przedeksponencjalnego, różnego dla różnych materiałów, z drugiej zaś, konieczne jest uwzględnienie migracji wakansów podczas szybkiego chłodzenia. Ze względu na możliwy ubytek koncentracji wakansów podczas takiego chłodzenia próbek błędy systematyczne wyznaczonych tutaj wartości H_v mogą być znacznie wyższe niż wartości odchyłeń standardowych, wynikających jedynie z niepewności statystycznych pomiaru.

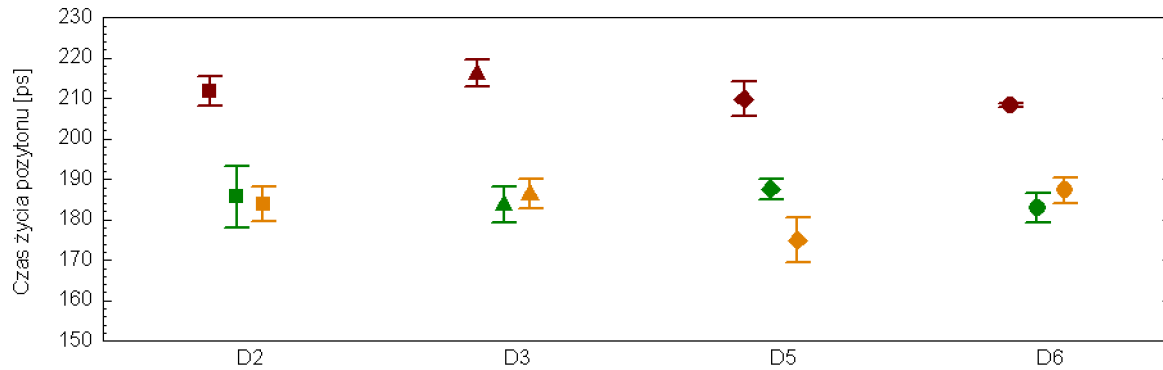


Rys.53. Wykresy Arrheniusa dla zależności koncentracji wakansów od temperatury dla Fe25Al(5X). Przy odpowiednich prostych podano wyznaczone wartości entalpii i entropii tworzenia wakansu. Punkt dla próbki Fe25Al5Ni wygrzewanej w temperaturze 400°C wyłączono z regresji liniowej ze względu na znaczne odchylenie, będące prawdopodobnie wynikiem niedostatecznie długiego wygrzewania próbki.

4.2.2.2 Fe50Al

Próbki stopu Fe50Al (stop D) charakteryzują się bardzo wysoką koncentracją defektów. W przypadku próbki szybko studzonej z 1000°C, niezwykle wysoka kruchość, prawdopodobnie spowodowana bardzo wysoką koncentracją defektów, uniemożliwiła jej cięcie. Tak więc analizowano jedynie próbki Fe50Al po wolnym studzeniu z temperatury 1000°C (D2 i D3) i próbki po wolnym i szybkim studzeniu z 540°C (D5 i D6). Na początku posłużono się wstępną analizą (bez zastosowania więzów na parametry próbki), analogiczną do przeprowadzonej dla widm stopów Fe25Al5X. Wykazała ona zmianę czasu życia pozytonu w defekcie w zależności

od „wieku” próbki. Dla świeżo wyprodukowanych próbek czas ten wynosił ok. 210 ps, natomiast po okresie półrocznym i rocznym zmalał do ok. 185 ps (rysunek 54).



Rys.54. Wyniki analizy wstępnej, bez użycia więzów w grupie parametrów próbki. Grupy trzech kolejnych punktów oznaczają wartości czasu życia pozytonu τ_D w defekcie. Kolory odpowiadają konkretnym pomiarom: czerwony – bezpośrednio po wytworzeniu próbek, zielony – po półrocznym, oraz pomarańczowy – po rocznym naturalnym starzeniu.

W literaturze, dla stopów o zbliżonym składzie, obserwowano czas życia w wakansie w granicach od ok. 200 ps do ok. 184 ps (rys. 25). Wydaje się, że jedną z przyczyn tak dużego rozrzutu wartości eksperymentalnych, podawanych przez różnych autorów, może być zaobserwowany efekt zależności τ_D od czasu t_s naturalnego starzenia próbek.

Otrzymana zależność $\tau_D(t_s)$ skłania ku założeniu, iż w próbce zachodzi konkurencja między co najmniej dwoma typami defektów, przy czym aktualna koncentracja każdego typu defektu zależy od wartości t_s . Analiza widm próbek stopu Fe50Al za pomocą dwuskładowych, odnoszących się do defektów, jest dość często stosowana w literaturze, w szczególności w pracy [48]. Analiza taka napotyka jednak na pewne trudności związane z wprowadzeniem do obliczeń dodatkowych stopni swobody. Dzięki nowej wersji programu LT liczbę stopni swobody można zredukować poprzez zastosowanie odpowiedniego modelu matematycznego widma oraz wybranie odpowiednich statusów dla wyznaczanych parametrów modelu. W obecnym przypadku, w analizie numerycznej zastosowano trójstanowy model wychwytu pozytonu. Parametrami tego modelu były czasy życia w dwu rodzajach defektów τ_A i τ_B , szybkości wychwytu pozytonu do tych defektów κ_A i κ_B oraz czas życia pozytonu w *bulku* τ_f . Jako wartości startowe τ_A i τ_B wybrano oczywiście wartości 210 i 185 ps, wyznaczone podczas analizy wstępnej. Więzyami typu *common free* zagwarantowano natomiast

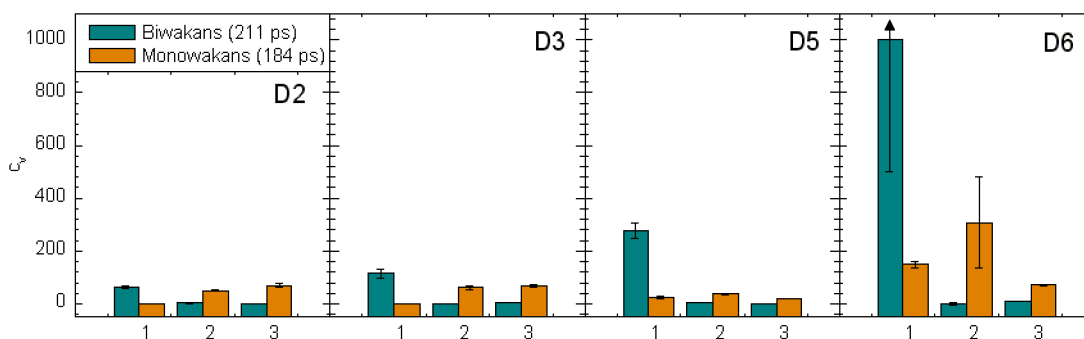
wspólną wartość τ_A , τ_B i τ_f dla wszystkich widm w serii. Wartości czasów życia pozytonu uzyskane w wyniku powyższej analizy zamieszczono w tabeli 9.

Tab. 9. Wyznaczone wartości czasu życia pozytonu w *bulku* i dwu rodzajach defektów.

Parametr	Czas życia pozytonu [ps]
τ_f	111 (ustalony)
τ_A	211 ± 1
τ_B	184 ± 1

Biorąc pod uwagę teoretyczne obliczenia przeprowadzone w pracy [48] (tabela 3), należałoby sądzić, iż τ_A odpowiada biwakansowi typu $V_{Fe}-V_{Al}$. Interpretacja taka jest zgodna z rozkładem typów defektów, zaproponowanym przez tego autora (rys. 8), zgodnie z którym w temperaturze wygrzewania ($1000^\circ C$) dominującym defektem jest właśnie biwakans żelazowo-aluminiowy. Wartość τ_B plasuje się pomiędzy wartościami, obliczonymi przez Haraguchiego et. al., dla V_{Al} (182.2 ps) i V_{Fe} (195.3), dlatego wydaje się rozsądnym założenie, iż τ_B jest średnim czasem życia pozytonu w obydwu wymienionych typach wakansów.

Koncentracje defektów, oszacowane na podstawie wyznaczonych wartości parametrów κ_A i κ_B przedstawiono na rysunku 55.



Rys. 55. Koncentracje dwóch typów defektów w próbkach. W próbkach „niestarzonych” (nr 1) wyraźnie dominują defekty, scharakteryzowane czasem życia pozytonu na poziomie 211 ps. Pomiary wykonane po półrocznym (nr 2) i rocznym (nr 3) naturalnym starzeniu sugerują zanik „pierwotnych” defektów, oraz wzrost koncentracji defektów „wtórnych”. Na podstawie uzyskanych wartości czasów życia pozytonu, defekty sklasyfikowano jako biwakans (211 ps) i monowakans (184 ps).

Jeśli przyjąć powyższe założenia, można dojść do wniosku, iż starzenie w temperaturze pokojowej przyczynia się do dysocjacji biwakansów $V_{Fe}-V_{Al}$ na pojedyncze wakanse typu V_{Fe} i V_{Al} . Chociaż w literaturze [44,48] wyklucza się istnienie równowagowych wakansów alumi-

niowych w temperaturze pokojowej, można domniemywać, że obecność wakansów tego typu jest mimo wszystko możliwa jeśli, ze względu na wysoką energię migracji atomów Al, powstałe w wyniku dysocjacji biwakansów wakanse V_{Al} trudno wygrzewają się w temperaturze otoczenia.

Większe trudności interpretacyjne przysparza fakt, iż próbki wolno studzone z temperatury 540°C (D5) charakteryzują się wyższym poziomem zdefektowania aniżeli próbki wolno studzone z temperatury 1000°C (D3). Jedną z prób wyjaśnienia tego problemu, chyba najbardziej prawdopodobną, jest uwzględnienie wpływu procesów związanych z tworzeniem dodatkowej fazy ($FeAl_2$) powstającej w tym stopie, uwidocznionej na rentgenogramach (rys. 47). Wygrzewanie w temperaturze 540°C, a więc w okolicach przemiany fazowej, które bez wątpienia przyczynia się do przebudowy sieci, może przy okazji, powodować generację dodatkowej ilości wakansów. Im dłużej materiał jest wygrzewany w danej temperaturze, tym przebudowa sieci jest efektywniejsza. Próbki wygrzewane w temperaturze 540°C, siłą rzeczy, przetrzymywane są tej temperaturze dłużej niż próbki wolno studzone z 1000°C. Tak więc, zgodnie z przyjętą hipotezą, wyższa koncentracja wakansów w próbkach chłodzonych z 540°C niż w próbkach chłodzonych z 1000°C jest spowodowana szybkim procesem wygrzewania się wakansów w temperaturach powyżej 540°C, zaś w samej temperaturze dochodzi do tworzenia się nowej fazy oraz generowania nadmiarowych wakansów, obserwowanych w widmach PALS.

5 Podsumowanie

5.1 Wnioski dotyczące części metodologicznej pracy

- Nowoopracowany program komputerowy LT10 pozwala uzyskać wyniki dla dowolnie licznej serii badanych próbek w jednym procesie obliczeniowym. Dzięki temu łatwo pozwala wychwycić różnice i ewentualne tendencje w wartościach parametrów w poszczególnych widmach serii.
- Dzięki możliwości zastosowania odpowiednich więzów na parametry modelu teoretycznego program pozwala uzyskiwać wyniki bardziej zgodne z aprioryczną wiedzą dotyczącą aktualnego zagadnienia oraz polepszyć spójność i jednoznaczność uzyskiwanych wyników.
- Najlepsze rezultaty otrzymuje się w analizie dwuetapowej, w której pierwszy etap polega na analizie bez więzów, a kolejny na maksymalnym wykorzystaniu danych materiałowych i wyników analizy wstępnej, poprzez poprawne zdefiniowanie więzów nakładanych na odpowiednie parametry modelowe.

5.2 Wnioski dotyczące badanych materiałów

- Podstawowym defektem w stopach z układu $\text{Fe}_{25}\text{Al}_{(5\text{X})}$ jest monowakans. Ze względu na duży rozrzut teoretycznych i doświadczalnych wartości czasu życia pozytonu, publikowanych dla monowakansu (dowolnego typu), nie można rozstrzygnąć o rodzaju podsięci, w której dany monowakans rezyduje.
- Koncentracja wakansów w świeżo wyprodukowanych stopach $\text{Fe}_{25}\text{Al}_{(5\text{X})}$ przechłodzonych z wysokich temperatur przy szybkim chłodzeniu jest prawie o rząd wyższa od koncentracji uzyskiwanych w procesie wolnego studzenia. Długotrwałe wygrzewanie tych stopów poniżej temperatury przemiany $\text{B2} \leftrightarrow \text{D0}_3$ powoduje znaczny zanik liczby wakansów.
- Próbkę stopów $\text{Fe}_{25}\text{Al}_{(5\text{X})}$, starzone w temperaturze pokojowej przez co najmniej pół roku, wykazują wyraźny spadek stopnia zdefektowania, przy czym

efekt ten jest najlepiej widoczny w próbkach szybko studzonych z temperatury 1000°C. Świadczy to o niskiej energii migracji lub/i entalpii tworzenia wakansów.

- Dodatek chromu w stopie Fe25Al5Cr znacznie przyspiesza proces zaniku przechłodzonych wakansów, dlatego po półrocznym naturalnym starzeniu próbki zawierają już tylko równowagową ilość defektów.
- W przypadku Fe25Al5Cr wygrzewanych w 420°C przez miesiąc koncentracja wakansów w próbkach szybko studzonych jest niższa niż w próbkach wolno studzonych z temperatury wygrzewania. Obserwowana anomalia jest prawdopodobnie spowodowana procesami zachodzącymi w temperaturach poniżej 420°C, które prowadzą do generacji wakansów oraz wzrostu twardości materiału.
- Wprowadzone atomy dodatku silnie wpływają na koncentrację defektów przechłodzonych z wysokich temperatur. Zastąpienie 5% at. Fe przez atomy Cr w stopach Fe25Al powoduje obniżenie koncentracji wakansów, natomiast taka sama ilość domieszki Ni powoduje wyraźny jej wzrost.
- Wyznaczone wartości entalpii i entropii tworzenia wakansów w stopach Fe25Al(5X) zależą od rodzaju dodatku stopowego X. Entalpie tworzenia wakansu w stopach zawierających dodatek stopowy (dane niepublikowane wcześniej w literaturze) są niższe niż w stopie Fe25Al.
- W próbkach Fe50Al, badanych zaraz po wytworzeniu, dominuje defekt sklasyfikowany jako biwakans $V_{Fe}-V_{Al}$, charakteryzujący się czasem życia pozytonu równym 211 ps.
- Starzenie stopu Fe50Al w niskich temperaturach przyczynia się do dysocjowania biwakansów na pojedyncze wakanse V_{Fe} i V_{Al} o średnim czasie życia pozytonu 184 ps.

- Zwiększona ilość monowakansów w próbkach Fe₅₀Al, schłodzonych z temperatury 540°C, jest prawdopodobnie wynikiem generowania się dodatkowych defektów podczas wydzielania się fazy FeAl₂.

6 Używana nomenklatura

widmo czasowe – widmo czasów życia pozytonów

czas życia pozytonu – średni czas życia pozytonu

parametry próbki – parametry anihilacyjne, odnoszące się do anihilacji pozytonu w badanej próbce

parametry źródła – parametry anihilacyjne, odnoszące się do anihilacji pozytonu w stosowanym źródle pozytonów

parametry zdolności rozdzielczej (FWHM, l , shift) – parametry funkcji, za pomocą której symuluje się rozmycie widma czasów życia pozytonów.

bulk – krystaliczny obszar materiału, charakteryzujący się zwartą i pozbawioną defektów budową

grupa – logiczny zbiór parametrów, opisujących anihilację w próbce lub źródle

projekt – zbiór dokumentów

dokument – zbiór widm analizowanych przy pomocy, przyporządkowanego dokumentowi, modelu teoretycznego

status parametru – właściwość parametru, pozwalająca zredukować liczbę parametrów swobodnych

- *common free/fixed* – wymusza wspólną wartość dla wszystkich widm w serii (wyznaczaną/ustaloną)
- *local free/fixed* – każde widmo posiada indywidualną wartość dla danego parametru (wyznaczaną/ustaloną)
- *partially common free/fixe* – umożliwia wybór spośród serii widm pewnego zakresu widm, w których obowiązuje wspólna wartość danego parametru (wyznaczana/ustalona)

7 Bibliografia

- [1] K. Przybyłowicz, Metaloznawstwo, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2003
- [2] Z. Bojar, W. Przetakiewicz, Materiały metalowe z udziałem faz międzymetalicznych, Belgstudio, Warszawa 2006
- [3] J. Bystrzycki, Niekonwencjonalne metody kształtowania struktury i właściwości stopów na podstawie fazy międzymetalicznej, Warszawa 2004
- [4] M. Hetmańczyk, Podstawy nauki o materiałach, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1996
- [5] O. Kubaschewski, Iron – binary phase diagrams, Springer, Berlin 1982, 5
- [6] U. R. Kattner, B. P. Burton In: H. Okamoto, editor. Phase diagrams of binary iron alloys. Materials Park, OH: ASM International (1993) 12
- [7] M. Seiersten In: I. Ansara, A. T. Dinsdale, M. H. Rand. editors. COST 507, Thermochemical Database for Light Metal Alloys, vol. 2. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities (1998)
- [8] F. Stein, M. Palm, Re-determination of transition temperatures in the Fe–Al system by differential thermal analysis, International Journal of Materials Research 98 (2007) 580
- [9] Y. Du, J. C. Schuster, Z-K Liu, R. Hu, P. Nash, et al. A thermodynamic description of the Al–Fe–Si system over the whole composition and temperature ranges via a hybrid approach of CALPHAD and key experiments, Intermetallics 16 (2008) 554
- [10] B. Sundman, I. Ohnuma, N. Dupin, U. R. Kattner, S. G. Fries, An assessment of the entire Al–Fe system including D03 ordering, Acta Materialia 57 (2009) 2896
- [11] C.G. McKamey, in: N.S. Stoloff, V.K. Sikka (Eds.), Physical Metallurgy and Processing of Intermetallic Compounds, Chapman & Hall, London (1996) 351.
- [12] D.B. Lee, G.Y. Kim, J.G. Kim, The oxidation of Fe₃Al–(0, 2, 4, 6%)Cr alloys at 1000°C, Materials Science and Engineering A339 (2003) 109
- [13] C. T. Liu, J. Stringer, J. N. Mundy, L. L. Horton, P. Angelini, Ordered intermetallic alloys: an assessment, Intermetallics 5 (1997) 579
- [14] J. L. Jordan et al., Vacancy formation and effects in FeAl, Intermetallics 11 (2003) 507
- [15] A. C. Lilly, S. C. Deevi, Z. P. Gibbs, Electrical properties of iron aluminides, Materials Science and Engineering A 258 (1998) 42
- [16] D.G. Morris, C.T. Liu, E.P. George, Pinning of dislocations and the origin of the stress anomaly in FeAl alloys, Intermetallics 7 (1999) 1059
- [17] D.G. Morris, M.A. Muñoz-Morris, The stress anomaly in FeAl–Fe₃Al alloys, Intermetallics 13 (2005) 1269
- [18] D.G. Morris, M.A. Muñoz-Morris, A re-examination of the spinning mechanisms responsible for the stress anomaly in FeAl intermetallics, Intermetallics 18 (2010) 1279
- [19] E. P. George, I. Baker, Thermal vacancies and the yield anomaly of FeAl, Intermetallics 6 (1998) 759
- [20] F. Stein, A. Schneider, G. Frommeyer, Flow stress anomaly and order–disorder transitions in Fe₃Al-based Fe–Al–Ti–X alloys with X=V, Cr, Nb, or Mo, Intermetallics 11 (2003) 71
- [21] Y.A. Chang, L.M. Pike, C.T. Liu, A.R. Bilbrey, D.S. Stone, Correlation of the hardness and vacancy concentration in FeAl, Intermetallics 1 (1993) 107
- [22] Jong-Woo Park, Anomalous yield behavior of hypo- and hyper-stoichiometric Fe₃Al intermetallic compounds, Intermetallics 10 (2002) 683
- [23] Helena Skoglund, Maria Knutson Wedel, Birger Karlsson, Thermal vacancy hardening in Fe_{100-x}Al_x (28 < x < 40), Intermetallics 15 (2007) 1127
- [24] N. S. Stoloff, C.T. Liu, S.C. Deevi, Emerging applications of intermetallics, Intermetallics 8 (2000) 1313

- [25] A. Kallel, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* 268B (1969) 455
- [26] M. Palm, The Al–Cr–Fe system–Phases and phase equilibria in the Al-rich corner, *Journal of Alloys and Compounds* 252 (1997) 192
- [27] Z. N. Bulycheva, S. I. Svezhova, V. K. Kondratyev, *Ukrainskii Fizichnii Zhurnal* 14(10) (1969) 1705
- [28] H. Okamoto w *Phase Diagrams*, AMS Handbook 3 (1992) 682
- [29] J. L. Murray w *Phase Diagrams*, AMS Handbook 3 (1992) 290
- [30] G.V. Raynor, V.G. Rivlin, *Phase Equilibria in Iron Ternary Alloys*, The Institute of Metals, London 4 (1988)
- [31] R. Kainuma, N. Ono, K. Ishida, *Development of NiAl(B2)-Base Shape Memory Alloys*, Materials Research Society Symposium Proceedings 360 (1995) 467
- [32] D. Letzig, J. Klöwer, G. Sauthoff, *Zeitschrift für Metallkunde* 90 (1999) 712
- [33] P. Nash, M.F. Singleton, J.L. Murray w *Phase Diagrams*, AMS Handbook 3 (1992) 311
- [34] L. J. Swartzendruber, V.P. Itkin, C.B. Alcock w *Phase Diagrams*, AMS Handbook 3 (1992) 845
- [35] Luiz Eleno, Karin Frisk, André Schneider, *Assessment of the Fe-Ni-Al system*, *Intermetallics* 14 (2006) 1276
- [36] M. Kupka, *Struktura i właściwości stopów na podstawie fazy Fe-Al otrzymanych w procesach metalurgicznych*, Katowice 2005
- [37] A. H. Cottrell, *Constitutional vacancies in NiAl*, *Intermetallics* 3 (1995) 341
- [38] X. Ren, K. Otsuka, *Do constitutional vacancies in intermetallic compounds exist?* *Scripta Materialia* 41 (1999) 907
- [39] A. H. Cottrell, *Vacancies in FeAl and NiAl*, *Intermetallics* 5 (1997) 467
- [40] J. Mayer, B. Meyer, J. S. Oehrens, G. Bester, N. Börsen, M. Fähnle, *Effective formation energies of atomic defects in D03-Fe3Al: an ab-initio study*, *Intermetallics* 5 (1997) 597
- [41] Y. Huang, W. Yuan, *A thermodynamic study of the D03-ordered intermetallic compound Fe3Al*, *Journal of Alloys and Compounds* 458 (2008) 277
- [42] J. Wolff, M. Franz, A. Broska, B. Köhler, T. Hehenkamp, *Defect types and defect properties in FeAl alloys*, *Materials Science and Engineering A239–240* (1997) 213
- [43] J. Wolff, M. Franz, A. Broska, R. Kerl, M. Weinhausen, et. al, *Point defects and their properties in FeAl and FeSi alloys*, *Intermetallics* 7 (1999) 289
- [44] M. Fähnle, J. Mayer, B. Meyer, *Theory of atomic defects and diffusion in ordered compounds, and application to B2-FeAl*, *Intermetallics* 7 (1999) 315
- [45] C.L. Fu, Xindong Wang, *The effect of electronic structure on the defect properties of FeAl*, *Materials Science and Engineering A239–240* (1997) 761
- [46] N. de Diego, F. Plazaola, J. A. Jiminez, J. Serna, J. del Rio, *A positron study of defect structures in the D03 and B2 phases in the Fe-Al system*, *Acta Materialia* 53 (2005) 163
- [47] Y. Jirásková, O. Schneeweiss, M. Šob, I. Novotny, I. Prochazka, et. al, *Investigation of Defects and Atomic Ordering in Fe72Al28 by Positron Annihilation and Mössbauer Spectroscopy*, *Journal of Physics IV* 5C1 (1995) 157
- [48] T. Haraguchi, *A study of vacancy-type defects in the B2-phase region of the Fe–Al system by positron annihilation method*, *Intermetallics* 9 (2001) 763
- [49] A. Broska J. Wolff, M. Franz, T. Hehenkamp, *Defect analysis in FeAl and FeSi with positron lifetime spectroscopy and Doppler broadening*, *Intermetallics* 7 (1999) 259
- [50] X. Ren, K. Otsuka, *A unified model for point-defect formation in B2 intermetallic compounds*, *Philosophical Magazine A80* (2000) 467
- [51] L. De Schepper, D. Segers, L. Dorikens-Vanpraet, M. Dorikens, G. Knuyt et al., *Positron annihilation on pure and carbon-doped α -iron in thermal equilibrium*, *Physical Review B27* (1983) 5257

- [52] H.E. Schaefer, K. Meier, M. Weller, D. Herlach, A. Seeger i inni, *Metall* 11 (1977) 803
- [53] Y. Shirai, H. E. Schaefer, A. Seeger w M. Dorikens, L. Dorikens-Vanpraet, D. Segers, editors. *Positron annihilation*. Belgium: Gent 1988, 419
- [54] M. Franz, praca doktorska, Göttingen: Cuvillier, 1995.
- [55] J. Wolff, M. Franz, T. Hehenkamp, Pressure dependence of positron trapping rate, lifetime and defect formation in metals and alloys, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 210 (1996) 591
- [56] H. E. Schaefer, R. Würschum, Thermal vacancies and positron-lifetime measurements in Fe_{76.3}Al_{23.7}, *Physical Review B* 41 (1990) 11869
- [57] J. Čížek, F. Lukáč, O. Melikhova, I. Procházka, R. Kužel, Thermal vacancies in Fe₃Al studied by positron annihilation, *Acta Materialia* 59 (2011) 4068
- [58] R. Kerl, J. Wolff, T. Hehenkamp, Equilibrium vacancy concentrations in FeAl and FeSi investigated with an absolute technique, *Intermetallics* 7 (1999) 301
- [59] R. Würschum, C. Grupp, H. E. Schaefer, Simultaneous Study of Vacancy Formation and Migration at High Temperatures in B2-Type Fe Aluminides, *Physical Review Letters* 75 (1995) 97
- [60] P. Nagpal, I. Baker, Effect of cooling rate on hardness of FeAl and NiAl, *Metallurgical and Materials Transactions A21* (1990) 2281
- [61] H. Xiao, I. Baker, The temperature dependence of the flow and fracture of Fe-40Al, *Scripta Metallurgica et Materialia* 28 (1993) 1411
- [62] J.T. Guo, O. Jin, W.M. Yin, T.M. Wang, Discovery and study of anomalous yield strength peak in FeAl alloy, *Intermetallics* 29 (1993) 783
- [63] K. Yoshimi, S. Hanada, M. H. Yoo, Yielding and plastic flow behavior of B2-type Fe-39.5 mol.% Al single crystals in compression, *Acta Metallurgica et Materialia* 43 (1995) 4141
- [64] D. G. Morris, D. Peguiron, M. Nazmy, Yield stress and stress anomaly in an Fe₃Al alloy, *Philosophical Magazine A71* (1995) 441
- [65] D. G. Morris, D. G. Morris, The yield stress anomaly in Fe-Al alloys: The local climb lock model, *Philosophical Magazine A71* (1995) 1281
- [66] M.H. Yoo, J.A. Horton, C.T. Liu, Micromechanisms of yield and flow in ordered intermetallic alloys, *Acta Metallurgica* 36 (1988) 2935
- [67] M.H. Yoo, M. Koeppe, C. Hartig, H. Mecking, W. Hermann, H. G. Sockel, Effect of temperature on elastic constants and dislocation properties of Fe-30% Al single crystals, *Acta Materialia* 45 (1997) 4323
- [68] D. G. Morris, M. A. Morris, Strengthening at intermediate temperatures in iron aluminides, *Materials Science and Engineering: A239-240* (1997) 23
- [69] M. H. Yoo, K. Yoshimi, S. Hanada, Dislocation stability and deformation mechanisms of iron aluminides and silicide, *Acta Materialia* 47 (1999) 3579
- [70] J. F. Perez, D. G. Morris, The effect of annealing on superdislocation structures and antiphase-boundary energies in Fe₃Al alloys, *Philosophical Magazine A74* (1996) 665 – 684
- [71] E. P. George, I. Baker, A model for the yield strength anomaly of Fe-Al, *Philosophical Magazine A77* (1998) 737 – 750
- [72] R. L. Fleischer, Substitutional solution hardening, *Acta Metallurgica* 11 (1963) 203
- [73] M. Kupka, High temperature strengthening of the FeAl intermetallic phase-based alloy, *Intermetallics* 14 (2006) 149
- [74] M. Kupka, Can vacancies be the main reason of FeAl alloys hardening? *Journal of Alloys and Compounds* 437 (2007) 373
- [75] S.M. Hao, T. Takayama, K. Ishida, T. Nishizawa, Miscibility gap in Fe-Ni-Al and Fe-Ni-Al-Co systems, *Metallurgical and Materials Transitions A* 15 (1984) 1819

- [76] F. Stein, G. Sauthoff, M. Palm, Z. Metallkde 96 (2004) 469
- [77] M. Eumann, Phasengleichgewichte und mechanisches verhalten im ternären legierungssystem Fe–Al–Mo, Aachen: Shaker; 2002.
- [78] R. Titran, K. Vedula, G. Anderson, Materials Research Society Symposium Proceedings 39 (1985) 309
- [79] R. W. Cahn, Lattice parameter changes on disordering intermetallics, Intermetallics 7 (1999) 1089
- [80] I. Ohnuma, C. G. Schön, R. Kainuma, G. Inden, K. Ishida, Ordering and phase separation in the b.c.c. phase of the Fe–Al–Ti system, Acta Materialia 46 (1998) 2083
- [81] A. O. Mekhrabov, A. Ressayoglu, T. Öztürk, A study of impurity effect on ordering characteristics of Fe₃Al intermetallics, Journal of Alloys and Compounds 205 (1994) 147
- [82] P. R. Munroe, C. H. Kong, The effect of ternary additions on vacancy hardening in near stoichiometric FeAl, Intermetallics 4 (1996) 403
- [83] C. L. Fu, J. Zou, Site preference of ternary alloying additions in FeAl and NiAl by first-principles calculations, Acta Materialia 44 (1996) 1471
- [84] P.R. Munroe, I. Baker, Microstructure and mechanical properties of Fe-40Al+Cr alloys, Scripta Metallurgica et Materialia 24 (1990) 2273
- [85] N.I. Medvedeva, Yu.N Gornostyrev, D.L. Novikov, O.N. Mryasov, A.J. Freeman, Ternary site preference energies, size misfits and solid solution hardening in NiAl and FeAl, Acta Materialia 46 (1998) 3433
- [86] G. H. Bozzolo, R. D. Noebe, C. Amador, Site occupancy of ternary additions to B2 alloys, Intermetallics 10 (2002) 149
- [87] A. O. Mekhrabov, M. V. Akdeniz, Effect of ternary alloying elements addition on atomic ordering characteristics of Fe-Al intermetallics, Acta Metallurgica Vol. 47, No. 7 (1999) 2067
- [88] C. R. Kao, L. M. Pike, S.-L. Chen, Y. A. Chang, Site preference of substitutional additions to triple-defect B2 intermetallic compounds, Intermetallics 2 (1994) 235
- [89] D. Fuks, A. Strutz, A. Kiv, Influence of alloying on the thermodynamic stability of FeAl B2 phase, Intermetallics 14 (2006) 1245
- [90] A. Fraczkiewicz, A.-S. Gay, M. Biscondi, On the boron effect in FeAl (B2) intermetallic alloys, Materials Science and Engineering A258 (1998) 108
- [91] A. - S. Gay, A. Fraczkiewicz, M. Biscondi, Mechanisms of the Intergranular Segregation of Boron in (B2) FeAl Alloys, Materials Science Forum 294-296 (1999) 453
- [92] S. C. Deevi, V. K. Sikka, B. J. Inkson, R. W. Cahn, Effect of boron on the vacancy hardening of FeAl, Scripta Materialia 36 (1997) 899
- [93] L. M. Pike, C. T. Liu, The effect of vacancies on the environmental yield strength dependence of boron-free and boron-doped Fe-40Al, Intermetallics 8 (2000) 1413
- [94] O. Klein, I. Baker, Effect of chromium on the environmental sensitivity of FeAl at room temperature, Scripta Metallurgica et Materialia 27 (1992) 1823
- [95] M. Palm, Concepts derived from phase diagram studies for the strengthening of Fe–Al-based alloys, Intermetallics 13 (2005) 1286
- [96] D. Hamana, et al., Effect of chromium ternary additions on the ordering behaviour in Fe–28 at.% Al alloy, Materials Chemistry and Physics 112 (2008) 816
- [97] L. M. Pike, C. T. Liu, Y. A. Chang, Effect of Ni on vacancy concentration and hardness in FeAl alloys, Metallurgical and Materials Transactions 29A (1998) 1911
- [98] J. H. Schneibel, Strengthening of iron aluminides by vacancies and/or nickel, Materials Science and Engineering A258 (1998) 181
- [99] C. R. Brooks, Analysis of the excess specific heat of copper from 300 to 1200°K , Journal of Physics and Chemistry of Solids 29 (1968) 1377

- [100] J. P. Rivière, J. Grilh , Energie de formation des lacunes dans les alliages Fe-Al ordonnées de type B2, *Scripta Metallurgica* 9 (1975) 967
- [101] C. J. Meechan, R. R. Eggleston, Formation energies of vacancies in copper and gold, *Acta Metallurgica* 2 (1954) 680
- [102] F. Faupel, T. Hehenkamp, Calculation of the free enthalpy of impurity-vacancy binding from measurements of solvent diffusion, *Scripta Metallurgica* 18 (1984) 597
- [103] A. Ole , *Metody do wiadcza ne fizyki cia a sta ego* (1998) WNT
- [104] J. Dryzek, *Badanie defektów sieci krystalicznej metod  anihilacji pozytonów*; Raport nr 1679 PS IBJ Krak w (1994).
- [105] A. Hanc, *Praca doktorska*, Katowice
- [106] J. H. Schneibel, Lee M. Pike, A technique for measuring thermal vacancy concentrations in stoichiometric FeAl, *Intermetallics* 12 (2004) 85
- [107] L. M. Pike, Y. A. Chang, C. T. Liu, Point defect concentrations and hardening in binary B2 intermetallics, *Acta Materialia* 45 (1997) 3709
- [108] M. Kogachi et al., *Defect Diff. Forum*, 121-122 (1995) 15
- [109] J. W. Moro , *Wst p do fizyki metali*, Wydawnictwo Uniwersytetu  l skiego, Katowice 1974, 19
- [110] M. Yamaguchi, Y. Shirai, Defect structures w: N. S. Stoloff, V. K. Sikka, editors. *Physical metallurgy and processing of intermetallic compounds*. New York: Chapman and Hall (1998) 3
- [111] R. L. Mössbauer, Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung in Ir^{191} , *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* 151 (1958) 124
- [112] J. Bogner, W. Steiner, M. Reisner, P. Mohn, P. Blacha, L. Schwarz, R. Krachler, H. Ipser, B. Sepiol, Magnetic order and defect structure of FeAl_{1-x} alloys around $x=0.5$: An experimental and theoretical study, *Physical Review B* 58 22 (1998) 14922
- [113] J. Chojcan, Thermal defects in Fe-Cr solid solutions revealed by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy, *Journal of Alloys and Compounds* 337 (2002) 25
- [114] U. Zimmermann, Positrons in solids, Paul Scherrer Institute CH-5232 Villigen PSI (1991)
- [115] D. Halliday et al., *Podstawy Fizyki* 5 (2003) PWN
- [116] P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc.* 117 (1928) 610
- [117] C. D. Anderson, *Science* 76 (1932) 238; *Phys. Rev.* 43 (1933) 491
- [118] R. Beringer et al., *Phys. Rev.* 61 (1942) 222
- [119] S. DeBenedetti et al., *Physical Review* 77 (1950) 255
- [120] Nieminen and Manninen, *Positron in Solids* (1979)
- [121] S. Szpala, P. Asoka-Kumar, B. Nielsen, J. P. Peng, S. Hayakawa, K. G. Lynn, H.-J. Gossmann, Defect identification using the core-electron contribution in Doppler-broadening spectroscopy of positron-annihilation radiation, *Physical Review B* 54 (1996) 4722
- [122] J. Dryzek, *Wst p do spektroskopii anihilacji pozytonów w ciele sta ym* (1997) WUJ
- [123] R. N. West, Positron studies on condensed matter, *Advances in Physics* 22 (1973) 263
- [124] P. Asoka-Kumar, M. Alatalo, V. J. Ghosh, A. C. Kruseman, B. Nielsen et. al, Increased Elemental Specificity of Pos Diagrams, *AMS Handbook* 3 (1992)
- [125] O. Melikhova, J.    ek, J. Kuriplach, I. Procházka, M. Cieslar, W. Anwandb, G. Brauer, Positron annihilation study of vacancies in Fe-Al based alloys, *Intermetallics* 18 (2010) 592
- [126] R. Krause-Rehberg, H.S. Leipner, *Positron Annihilation in Semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin, 1999, ISBN 3-540-64371-0, str. 98
- [127] <http://www.positronannihilation.net/> (27 stycznia 2011)
- [128] P. Hautoj rvi, Vacancies and Vacancy-Impurity Interactions in Metals Studied by Positrons, *Material Science Forum* 15-18 (1987) 81

- [129] M. J. Puska, R. M. Nieminen, Defect spectroscopy with positrons: a general calculational method, *Journal of Physics F: Metal Physics* 13 (1983) 333
- [130] J. de Vries, Positron lifetime technique with applications in materials science, Delftse Universitaire Pers (1987) 9
- [131] Y. Kamimura, T. Tsutsumi, E. Kuramoto, Calculations of positron lifetimes in a jog and vacancies on an edge-dislocation line in Fe, *Physical Review* B52 (1995) 879
- [132] Jirásková Y, Schneeweiss O, Šob M, Novotný I, Defect and atomic ordering studies in highly deformed and disordered Fe₇₂Al₂₈ alloy, *Acta Materialia* 45 (1997) 2147.
- [133] J. Čížek, F. Lukáč, I. Procházka, R. Kužel, Y. Jirásková i inni, Characterization of quenched-in vacancies in Fe-Al alloys, *Physica B, w druku*
- [134] S. Gialanella, R. S. Brusa, W. Deng, F. Marino, T. Spataru i in., Defect structures in FeAl B2 alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 317-318 (2001) 485
- [135] Y. Ortega, N. de Diego, F. Plazaola, J. A. Jiménez, J. del Río, Influence of Cr addition on the defect structure of Fe–Al alloys, *Intermetallics* 15 (2007) 177
- [136] B. Somieski, J. Schneibel, L. Hulett, Defects in iron aluminides probed with positrons, *Philosophical Magazine Letters* 79 (1999) 115
- [137] J. W. Martin, R. Paetsch, Interaction of positrons and dislocations, *Journal of Physics F: Metal Physics* 2 (1972) 997
- [138] H. Häkkinen, S. Mäkinen, M. Manninen, Edge dislocations in fcc metals: Microscopic calculations of core structure and positron states in Al and Cu, *Physical Review* B41 (1990) 12441
- [139] B. T. A. McKee, G. J. C. Carpenter, J. F. Watters, R. J. Schultz, Positron diffusion in metals and trapping at grain boundaries, *Philosophical Magazine* A41 (1980) 65
- [140] P. Kirkegaard, M. Eldrup, *Comput. Phys. Commun.* 3 (1972) 240
- [141] J. Kansy, Microcomputer program for analysis of positron annihilation life time spectra, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* A374 (1996) 235
- [142] A. Shukla, M. Peter, L. Hoffmann, Analysis of positron lifetime spectra using quantified maximum entropy and a general linear filter, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* A335 (1993) 310
- [143] R. B. Gregory, Analysis of positron annihilation lifetime data by numerical Laplace inversion: Corrections for source terms and zero-time shift errors, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* A302 (1991) 496
- [144] R. B. Gregory, Free-volume and pore size distributions determined by numerical Laplace inversion of positron annihilation lifetime data, *Journal of Applied Physics* 70 (1991) 4665
- [145] <http://prac.us.edu.pl/~kansy/index.php?id=lt92>
- [146] P. Kirkegaard, M. Eldrup, O. E. Mogensen, N. J. Pedersen, Program system for analyzing positron lifetime spectra and angular correlation curves, *Computer Physics Communications* 23 (1981) 307
- [147] <http://prac.us.edu.pl/~kansy/index.php?id=lt10>
- [148] D. Giebel, J. Kansy, A New Version of LT Program For Positron Lifetime Spectra Analysis, *Materials Science Forum* 666 (2011) 138
- [149] J. Kansy, D. Giebel, Study of defect structure with new software for numerical analysis of PAL spectra, *Journal of Physics: Conference Series* 265 (2011) 012030
- [150] B. Bergersen, M. J. Stott, The effect of vacancy formation on the temperature dependence of the positron lifetime, *Solid State Communications* Vol. 7 (1969) 1203
- [151] D. C. Connors, R. N. West, Positron annihilation and defects in metals, *Physics Letters* A30 (1969) 24
- [152] William Press, Saul Teukolsky, William Vetterling, Brian Flannery, *Numerical Recipes*, Cambridge University Press (2007) 778

- [153] T. Pomentale, Program MINSQ, CERN Computer Library (1986); Method: M.J.D Powell, Computer J. 7 (1965) 303
- [154] K. Plotkowski, T. Panek, J. Kansy, Positron Implantation Profile in Kapton, Nuovo Cimento D10 (1988) 933
- [155] N. Djourellov, M. Misheva, Source correction in positron annihilation lifetime spectroscopy, Journal of Physics: Condense Matter 8 (1996) 2081
- [156] S. McGuire, D. J. Keeble, Positron lifetimes of polycrystalline metals: A positron source correction study, Journal of Applied Physics 100 (2006) 103504; doi: 10.1063/1.2384794
- [157] http://www.ezag.com/fileadmin/ezag/user-uploads/isotopes/pdf/EZIP_Ref___Cal_Catalog.pdf, p70, 18 July 2011
- [158] M. Alatalo, B. Berbiellini, M. Hakala, H. Kauppinenm, T. Korhonen et al. Phys. Rev. B54 (1996) 2397
- [159] S. Dannefaer, W. Pu, D. Kerr, Positron line-shape parameters and lifetimes for semiconductors: Systematics and temperature effects, Physical Review B55 (1997) 2182
- [160] K. Lynn, C. Jr Snead, J. Hurst, Positron lifetime studies of pure Ni from 4.2 to 1700K, Journal of Physics F: Metal Physics 10 (1980) 1753
- [161] J. del Rio, F. Plazaola, N. de Diego, P. Moser, The nature of defects in electron irradiated and deformed indium, Solid State Communications 89 (1994) 913
- [162] M. A. Monge, J. del Rio, Position annihilation in Kapton source-supporting foils, Journal of Physics: Condensed Matter 6 (1994) 2643
- [163] C. Dauwe, J. De Baerdemaeker, N. Djourellov, N. Laforest, B. van Waeyenberge, Is Kapton* Really That Simple? Acta Physica Polonica A113 (2008) 1315
- [164] P. U. Arifov, A. R. Grupper, H. Alimkulov w P. G. Coleman, S. C. Sharma ed. Positron Annihilation, North Holland Publishing Company, Amsterdam, New York, N. Y., Oxford (1982) 699
- [165] S. M. Kim, D. G. Morris, Long range order and vacancy properties in Al-rich Fe₃Al and Fe₃Al(Cr) alloys, Acta Materialia 46 (1998) 2587
- [166] J. Kansy, A. Hanc, M. Jabłońska, E. Bernstock-Kopaczyńska, D. Giebel, Point defect study in Fe₇₂Al₂₈ alloy as a function of thermal treatment by Positron Lifetime Spectroscopy, Material Science Forum 666 (2011) 50
- [167] <http://prac.us.edu.pl/~kansy/index.php?id=tools>
- [168] J. Rasek, Wybrane zjawiska dyfuzyjne w metalach krystalicznych i amorficznych, Wydawnictwo UŚ, Katowice 2000, Prace naukowe UŚ nr 1894